

R. Lakke.

Frankfurt a. M. 1982.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550809_0032

EINKRISTALLE

AUS

INTERMETALLISCHEN LANTHAN- UND CERVERBINDUNGEN: HERSTELLUNG UND ELASTISCHE EIGENSCHAFTEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktor-Grades
der Naturwissenschaften

vorgelegt
beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Ralf Takke
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

Juni 1982

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main



Dekan:	Prof. Dr. R. Dreizler
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. B. Lüthi
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Granzer
Tag der mündlichen Prüfung: 8. 7. 1982	

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	3
2.	Herstellung und Charakterisierung der Proben	6
2.1.	Präparation und Vorreaktion	6
2.2.	Kristallzüchtungstechniken	12
2.2.1	Phasenübergänge bei der Kristallzüchtung	14
2.2.2	Das Bridgman-Stockbarger Verfahren	17
2.2.3	Die Czochralski Technik	20
2.2.4	Tiegelfreie Züchtungsmethoden	21
2.2.5	Elektromagnetische Levitation	24
2.3	Das Schwebeschmelzverfahren	26
2.3.1	Herstellung und Funktion des Kaltschmelztiegels	27
2.3.2	Das Arbeiten mit dem Kaltschmelztiegel	32
2.4.	Die Charakterisierung der Proben	35
2.4.1	Ätzen und Orientieren	35
2.4.2	Chemische Analyse	37
2.4.3	Rastermikroskopie und Mikrosonde	38
2.4.4	Das Restwiderstandsverhältnis	39
2.5	Zur Interpretation von Phasendiagrammen	40
2.6	Substanzspezifische Arbeitsweisen	46
2.6.1	LaAg	46
2.6.2	LaAgIn	51
2.6.3	LaREAg und CeAg	53
2.6.4	CePd ₃	54
2.6.5	CeSn ₃	58
3.	Elastische Eigenschaften und strukturelle Phasenübergänge	62
3.1	Experimentelle Methoden	65
3.2	Die elastischen Konstanten	67

3.3	Das System LaAgIn	68
3.3.1	Theorie der Deformationspotentialkopplung	70
3.3.2	Elastische Eigenschaften des Systems LaAgIn	73
3.3.3	Diskussion der Ergebnisse	83
3.4	Das System LaREAg	85
3.4.1	Kristallfeldeffekte bei Ionen der Seltenen Erden	85
3.4.2	Theorie der magnetoelastischen Kopplung	88
3.4.3	Die elastischen Eigenschaften des Systems LaREAg	91
3.5	Der Einfluß der Kopplungskonstanten	96
3.5.1	Magnetoelastische Kopplung	96
3.5.2	Deformationspotentialkopplung	98
3.6	CeAg	99
3.6.1	Elastische Eigenschaften von CeAg	100
3.6.2	Magnetische Eigenschaften von CeAg	105
3.7	Valenzfluktuationen	110
3.7.1	Valenzfluktuationen und Ultraschall	114
3.7.2	CeSn ₃	115
3.7.3	CePd ₃	117
4.	Zusammenfassung	121
5.	Anhang	125
	Kräfte bei der elektromagnetischen Levitation	
6.	Literaturverzeichnis	127
7.	Danksagung	
8.	Lebenslauf	
9.	Liste der eigenen Veröffentlichungen	

1. Einleitung

Die Physik intermetallischer Selten Erd-Verbindungen ist in vieler Hinsicht ein reizvolles und interessantes Forschungsgebiet. Diese Materialien zeigen eine Fülle von physikalischen Effekten, wie z.B. magnetische und strukturelle Phasenumwandlungen, Kristallfeldeffekte und instabile Valenzen. Das große Interesse an diesem Gebiet der Festkörperphysik in den letzten 15 Jahren kann damit begründet werden, daß viele dieser Effekte mit relativ einfachen Ansätzen und Modellrechnungen beschrieben und verstanden werden können.

Bedingt durch die große chemische Ähnlichkeit und die durchwegs große Reaktivität der Elemente der Selten Erd-Gruppe ist die Industrie leider erst seit kurzem in der Lage, diese Materialien in hoher Reinheit anzubieten. So waren mitunter die Ergebnisse physikalischer Messungen an einer Substanz von der Art der Probenpräparation oder von den verwendeten Ausgangsmaterialien abhängig. Mit den jetzt zur Verfügung stehenden Selten Erd-Elementen hoher Reinheit sollte sich diese Probenabhängigkeit beseitigen lassen.

Durch die rasante technologische Entwicklung der Materialwissenschaften, z.B. auf dem Halbleitersektor stehen dem Kristallzüchter heute Techniken der Herstellung und Charakterisierung der Proben zur Verfügung, die erwarten lassen, daß die Ergebnisse physikalischer Messungen an diesen definierten Proben etwas längeren Bestand haben. So liegt das Interesse des Kristallzüchters darin, aus diesen technologisch schwierig zu handhabenden Materialien saubere Einkristalle definierter Güte herzustellen.

Die magnetischen und strukturellen Eigenschaften intermetallischer Selten Erd-Verbindungen lassen sich durch den Aufbau der Elektronenhülle der Seltenen Erden verstehen. Sie besitzen ein (Xe)-Konfiguration mit zusätzlich zwei 6s- und ein

5d-Elektron und mit steigender Ordnungszahl je ein weiteres 4f Elektron ($(\text{Xe}) 4f^n 5d^{0,1} 6s^2$). In metallischen Verbindungen bilden die s- und d-Elektronen das Leitungsband. Die 4f-Elektronen besitzen eine tiefer liegende, ans Atom gebundene Schale und sind damit gut lokalisiert. Die f-Elektronen bevorzugen parallele Spinanordnung und die Drehimpulsquantenzahlen der Atome lassen sich mit den Hund'schen Regeln bestimmen.

Die Lokalisierung der f-Elektronen gestatten in vielen Fällen, insbesondere in verdünnten Systemen, die Anwendung von Ein-Ionen-Konzepten. Genauso läßt sich der Übergang von Ein-Ionen Verhalten zu Kollektivverhalten in konzentrierten Systemen studieren. So ergeben sich eine ganze Reihe von physikalisch interessanten Effekten wie strukturelle Phasenumwandlungen durch Elektron-Phonon Kopplung (kooperativer Jahn-Teller Effekt) oder durch entartete Elektronenbänder (Band Jahn-Teller Effekt), ferromagnetische oder antiferromagnetische Phasenübergänge und Übergänge zu komplizierteren Spinstrukturen. Man findet instabile Valenzen, Kondoverhalten, Spingläser und magnetische Supraleiter.

In dieser Arbeit soll zum einen der Aspekt der Probenpräparation und Einkristallzüchtung von intermetallischen Selten Erd-Verbindungen und zum zweiten die Physik der strukturellen Phasenübergänge am Beispiel der hergestellten Einkristallproben diskutiert werden. Es werden Elektron-Phononwechselwirkungen dargestellt, die zu solchen Phasenübergängen führen.

Der kristallzüchterische Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Schwebeschmelzen. Bedingt durch die hohe Reaktionsfreudigkeit der Lanthaniden im geschmolzenen Zustand sind nur wenige Tiegelwerkstoffe für diese Verbindungen geeignet. Für manche Verbindungen wie CePd_3 existiert überhaupt kein geeignetes Tiegelmaterial. Um Kristalle hoher Reinheit züchten zu können, wird ein tiegelfreies Verfahren vorgeschlagen, bei dem aus einer schwebenden Schmelze nach dem

Czochralski-Verfahren gezüchtet wird. Dieses Verfahren vermeidet die Nachteile anderer Methoden, wie z.B. des Bridgman-Stockbarger- oder des ebenfalls tiegelfreien Zonenschmelzverfahrens.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den elastischen Eigenschaften der auf diese Weise gewonnenen Kristalle. Aus der Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften läßt sich auf die Wechselwirkungen in diesen Systemen schließen. Besonders interessant sind die Wechselwirkungen, die zu Phasenübergängen führen. An den Modellsystemen LaAg, LaAgIn und LaREAg (RE=Seltene Erden) sollen drei Phononenkopplungsmechanismen erläutert werden. Bei entarteten d-Bändern kann die Minimalisierung der freien inneren Energiedichte über eine Deformationspotentialwechselwirkung zu einer spontanen Verzerrung führen, einem Band Jahn-Teller Effekt. Kommen zusätzlich f-Elektronen dazu, kann durch die magnetoelastische Kopplung ein kooperativer Jahn-Teller Effekt ausgelöst werden. Drittens kann durch weich werdende Zonenrandphononen ein displaziver Phasenübergang stattfinden.

Die Ergebnisse der elastischen Messungen lassen die Stärke der Kopplung erkennen und entscheiden, welcher Mechanismus dominiert und ob seine Stärke zur Auslösung eines Phasenübergangs führt. Dabei wird zum ersten Mal in der Verbindung LaCeAg das gleichzeitige Auftreten von Deformationspotentialkopplung und magnetoelastischer Kopplung beobachtet.

Für CeAg soll auf Grund des elastischen Verhaltens ein starker Hinweis auf das Zustandekommen des strukturellen Phasenübergangs gegeben werden. Das vorgeschlagene Modell einer anharmonischen Kopplung zu weichwerdenden Zonenrandphononen soll mit Neutronenstreuexperimenten, die in Vorbereitung sind, überprüft werden.

CeSn₃ und CePd₃ sind Verbindungen mit instabiler Valenz. Die Valenz der Cer-Ionen fluktuiert in diesen Verbindungen in

ca. 10^{-13} sec zwischen 3- und 4wertigem Zustand. Da beide Zustände um ca. 10 % verschiedene Ionenradien besitzen, sollten temperaturabhängige Änderungen in den Fluktuationen in der Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls zu bemerken sein. Für CeSn_3 wird eine Anomalie im Kompressionsmodul beobachtet, in CePd_3 zeigt sich nur ein versteckter Beitrag der Valenzfluktuationen zur Elastizität.

2. Herstellung und Charakterisierung der Proben

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Züchtung von Einkristallen aus intermetallischen Verbindungen der Seltenen Erden. Zunächst wird die Präparation der gewünschten chemischen Verbindung aus den kommerziell erhältlichen Ausgangselementen beschrieben. Danach werden die gängigen Kristallzüchtungstechniken im Hinblick auf ihre Eignung für intermetallische Selten Erd-Verbindungen diskutiert und schließlich die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendete Schwebeschmelztechnik vorgestellt. In einem substanzspezifischen Teil werden die für jedes Material auftretenden Besonderheiten und die sich daraus ergebenden verschiedenen Vorgehensweisen beschrieben und die Ergebnisse der Analysen aufgeführt.

2.1 Präparation und Vorreaktion

Das schon bei Zimmertemperatur gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf chemisch sehr aggressive Verhalten der meisten Lanthaniden, insbesondere jedoch von Ce und Nd, stellt hohe Ansprüche an die Technologie der Bearbeitung der Materialien. Um von vorne herein jeden Kontakt der Seltenen Erden mit der Luft zu vermeiden, wird eine Edelstahl-Handschuhbox verwendet, die es gestatten, zur Präparation der Ausgangsmaterialien in gereinigter Argon-Atmosphäre zu arbeiten. Abb. 1 zeigt eine Schemazeichnung der Box. Die linke Kammer ist eine Schleuse und dient dem Einbringen und Entfernen der

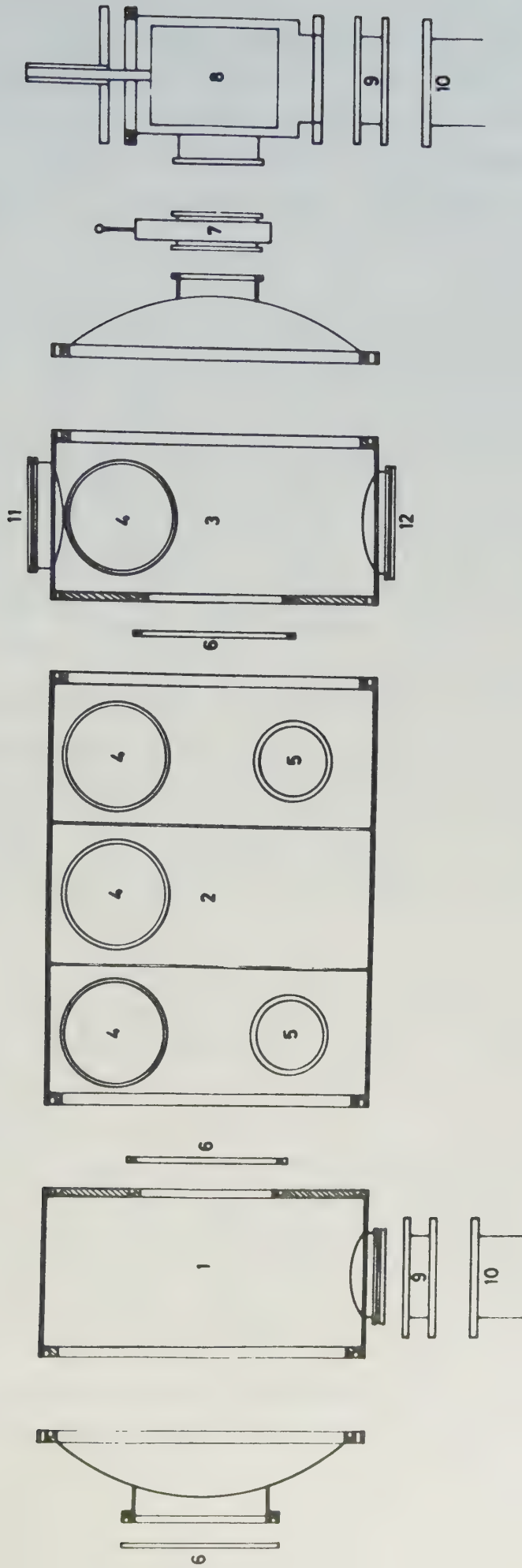


Abb. 1 Aufbau der Handschuhbox
 1 Schleuse, 2 Arbeitskammer, 3 Elektronenstrahl-schweißsystem, 4 Sichtfenster, 5 Handschuhöffnungen
 6 Schleusentüren, 7 Pendelschieber, 8 Kühlfalle, 9 Dampfsperre, 10 Diffusionspumpe, 11 Flansch mit Kathodendurchführung, 12 Flansch mit drehbarem, wassergekühltem Tiegelhalter

Arbeitsmittel und Proben. Sie ist über eine Öldiffusionspumpe auf einen Druck besser 10^{-5} mbar evakuierbar und wird anschließend mit Argon, Reinheit 5N9, geflutet, bis sich die zweite Tür zur eigentlichen Arbeitskammer öffnen läßt. Anschließend wird die Schleuse wieder evakuiert, um durch das Vakuum eine gute Dichtung gegenüber der Zimmerluft zu erreichen.

In der Arbeitskammer, die von außen durch zwei Neopren-beschichtete Butylgummihandschuhe zugänglich ist, befinden sich die benötigten Werkzeuge wie Säge und Feile, sowie ein Schraubstock und eine elektronische Waage. In dieser Kammer werden die Selten Erd-Metalle in Stücke zersägt, die Oberfläche durch Abfeilen gereinigt und in stöchiometrisch richtiger Einwaage mit dem Legierungspartner zusammengewogen. In einer verschließbaren Glasampulle können die Proben dann zur Weiterverarbeitung aufbewahrt und transportiert werden.

Die Konstruktion der Box erfolgt hauptsächlich unter folgenden beiden Gesichtspunkten. Zum einen soll die Verschmutzung der Box von Anfang an so gering wie möglich gehalten werden. Zweitens findet eine nicht vermeidbare Diffusion von Wasserdampf und Sauerstoff durch die Gummihandschuhe statt. Deswegen muß das Schutzgas permanent durch ein Gasreinigungssystem gesäubert werden.

Die Box ist deswegen aus Edelstahlteilen aufgebaut, die zusätzlich elektropoliert und in Tetrachlorkohlenstoffdampf gereinigt worden sind. Die Handschuhbox kann als Ganzes evakuiert werden. Dazu müssen die Außenseiten der Handschuhöffnungen durch Deckel vakuumdicht verschlossen werden. Sie können dann über einen Bypass synchron zum Innenraum evakuiert werden. Auch die benutzte Digitalwaage der Firma Sartorius ist in abgeschaltetem Zustand im Vakuum aufbewahrt. Es wird in der Box ein Enddruck von 10^{-6} mbar erreicht.

Danach wird die Box mit Argon der Reinheit 5N9 unter Verwendung eines Oxisorbfilters bis auf Atmosphärendruck gefüllt.

Der sich dadurch ergebende Verdünnungsfaktor für Luft und Wasserdampf aus der Zimmeratmosphäre von 10^9 zeigt, daß die Restverunreinigungen aus der Luft gegenüber den Argonverunreinigungen vernachlässigbar sind.

Während des Arbeitsvorganges, ansonsten sind die Deckel an den Handschuhöffnungen geschlossen, diffundiert Wasserdampf und Sauerstoff in den Innenraum. Für .75mm dickes Neoprene wird die Diffusionsrate bei 24°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit mit 1.5 g H_2O pro Tag und m^2 angegeben (1). Bei einer Handschuhfläche von ca. $.4\text{m}^2$ resultiert daraus bei dem benutzten Boxvolumen eine Wasserdampfzunahme von ca. 110 ppm/h. Ähnlich läßt sich die O_2 Diffusion mit ca. 20 ppm/h bestimmen. Nach Angaben des Herstellers liegt die Diffusionsrate der hier benutzten neoprenbeschichteten Butylgummihandschuhe niedriger, allerdings muß unter Arbeitsbedingungen mit einer Luftfeuchtigkeit von 100 % gerechnet werden. Eine kontinuierliche Reinigung des Arbeitsgases ist deshalb notwendig.

Abb. 2 zeigt schematisch das Pump- und Filtersystem. Eine im Gassystem gekapselte Membranpumpe pumpt das Argon durch zwei Filter. Die Kapselung ist notwendig, um die unvermeidliche Diffusion durch die Pumpenmembran hindurch auf reines Argon zu beschränken. Die zwei Filtersysteme bestehen zunächst aus einem Molekularsieb, das den Wasserdampf absorbiert und nach Abkoppeln vom System unter Vakuum durch Ausheizen regeneriert werden kann. Dann wird das Gas durch einen Gasreinigungs-ofen gepumpt, in dem Titan in heißem Zustand den Sauerstoff gettert.

Zwei Sonden zeigen den Reinheitsgrad des Gases an. Zum einen dient die Oberflächenoxidation der bearbeiteten Selten Erd-Materialien, insbesondere die abgefeilten Späne als Anhaltspunkt, zudem sorgen sie für eine weitere Reinigung durch Reaktion mit dem Restsauerstoff und Wasserdampf.

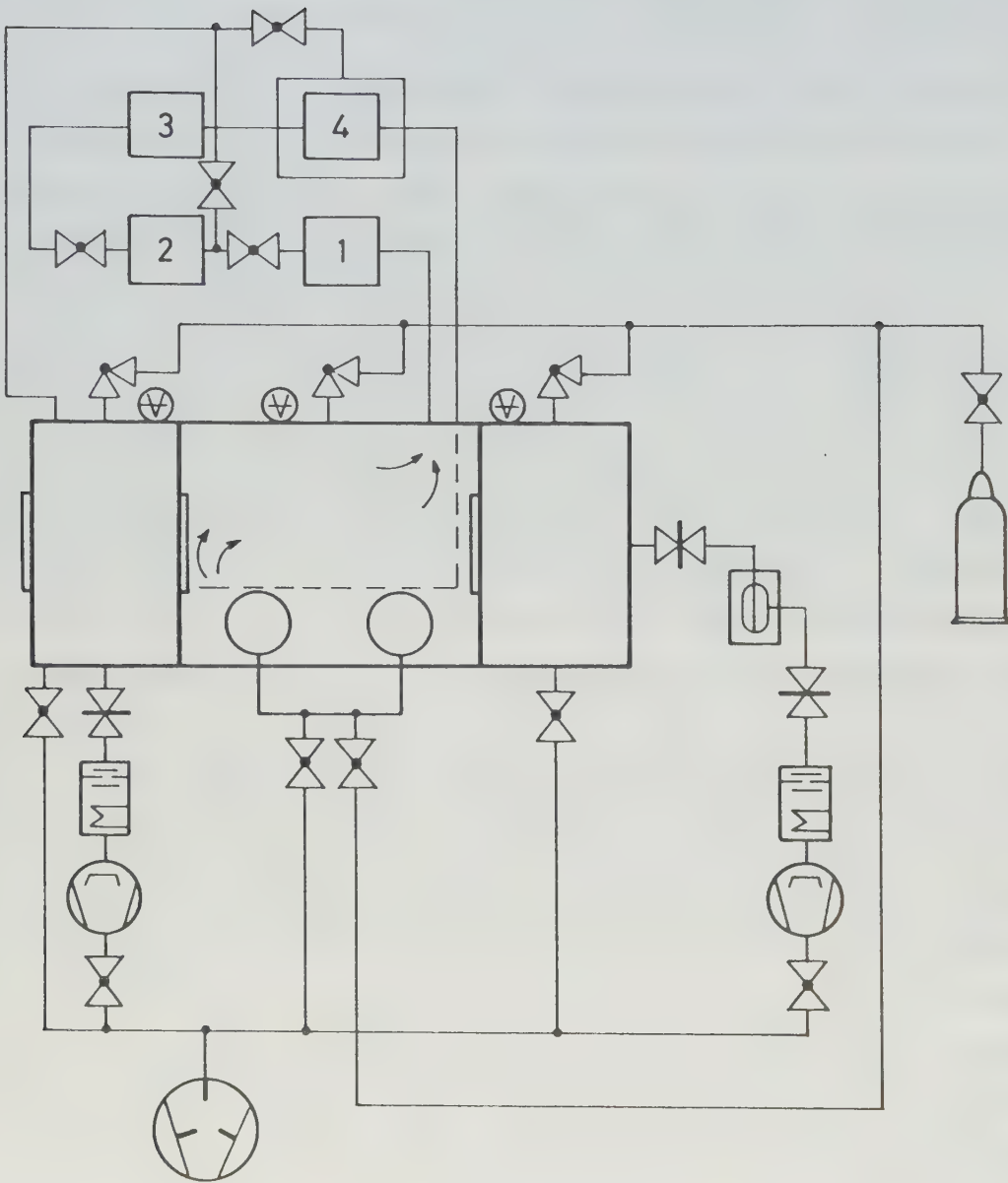


Abb. 2 Das Pump- und Gasreinigungssystem der Box

1 Hygrometer, 2 Molekularsieb, 3 Titanreinigungsofen, 4 Membranpumpe, gekapselt

Zum anderen steht zur quantitativen Überprüfung des Wasserdampfgehaltes ein automatisches Tau-Punkt Hygrometer der Firma Panametrics zur Verfügung, das während des Arbeitsvorgangs den Tau-Punkt des ungereinigten Gases laufend überwacht.

Unter normalen Bedingungen sind mit dieser Anlage Wasserdampfverunreinigungen kleiner 20 ppm erreichbar, bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen wie frische Filter, frische Füllung ist der Verunreinigungspegel weiter zu erniedrigen.

Eine Überwachung anderer Verunreinigungen wird, da ihre Diffusionsrate wesentlich geringer ist, aus Kostengründen nicht vorgenommen.

Die dritte Kammer, die nur über die Arbeitskammer mittels einer Tür zugänglich ist, dient zum Elektronenstrahlschweißen von Bridgmantiegeln. Somit können in der Box Materialien ohne Kontakt mit Luft in der Arbeitskammer zusammengewogen und in einen Tantal- oder Wolframtiegel eingefüllt werden. Im Elektronenstrahlschweißsystem wird der Tiegel in eine wassergekühlte Spannzange eingespannt und sodann im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl (5kV, 0.5A) unter Rotation vakuumdicht mit einem Deckel verschweißt.

Dieses Verfahren findet nur dann Anwendung, wenn eine Czochralskizüchtung z.B. wegen des hohen Dampfdruckes einer Komponente am Schmelzpunkt nicht durchführbar ist.

Ist der Czochralski-Technik anwendbar, aber das Zusammenschmelzen der Komponenten im Tiegel wegen der hohen Reaktionsenthalpie nicht durchführbar, werden die Komponenten in einer luftdicht verschlossenen Glasampulle zu einer Argon-Lichtbogen Anlage transferriert. Hier werden sie in hochreiner Argonatmosphäre von 400 mbar in einer Gasentladung auf einem wassergekühlten Kupferteller aufgeschmolzen und reagieren zusammen. Bei stark exothermen Reaktionen ist darauf zu achten,

daß die Verdampfungsverluste durch die hohen Temperaturen während der Reaktion gering gehalten werden. Dies erreicht man, indem man jeweils nur kleine Mengen (10g) zusammenreagiert und die Komponente mit dem niedrigeren Schmelzpunkt, umgeben von dem Reaktionspartner, zuerst aufschmilzt. Dabei kommt die Reaktion meist in Gang und läuft ohne weitere Heizung durch die gesamte Charge hindurch.

Die auf diese Weise präparierte Verbindung kann dann in evakuierten Glasampullen zur eigentlichen Kristallzuchtanlage gebracht werden.

2.2 Kristallzüchtungstechniken

Nach der Vorreaktion, der Synthese einer stöchiometrischen polykristallinen Verbindung des gewünschten Materials, stellt sich das Problem, einen möglichst perfekten Einkristall aus dem Ausgangsmaterial zu erzeugen. Die Perfektion des Kristalls mißt sich dabei an:

- 1) der Menge an Verunreinigungen im Kristall,
- 2) der Einphasigkeit und Stöchiometrie der Verbindung,
- 3) der Versetzungsdichte oder Verspannungsfreiheit im Kristall
- 4) und nicht zuletzt an der für das geplante Experiment notwendigen Größe und Orientierung des Kristalls.

Die Möglichkeiten, die einem Kristallzüchter zur Erreichung dieses Ziels zur Verfügung stehen, sollen anhand von Abb. 3 diskutiert werden. Hier sind die derzeit üblichen Züchtungstechniken geordnet nach Art des Phasenübergangs (fest - fest; gasförmig - fest; gelöst - fest; flüssig - fest) aufgezeigt. Sie sollen in dieser Reihenfolge für die Verwendbarkeit für intermetallische Selten Erd - Verbindungen untersucht werden.

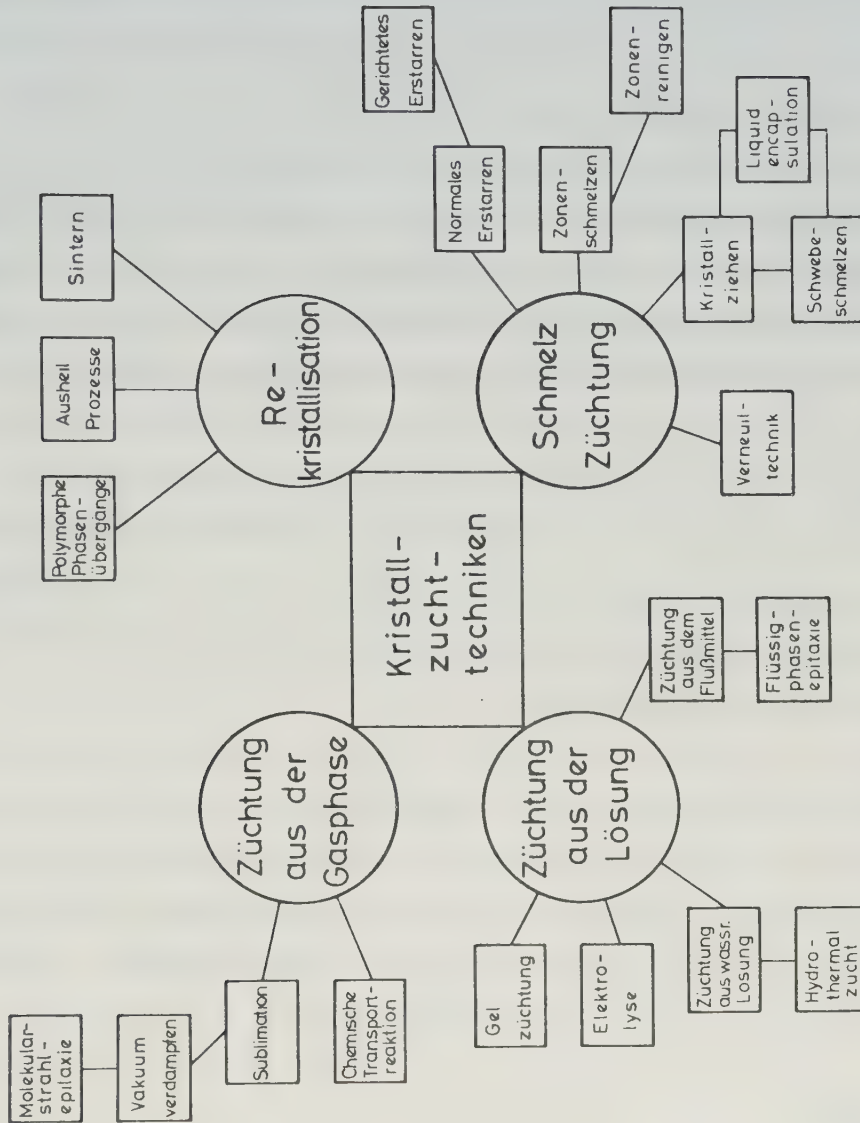


Abb. 3 Übersicht über die gängigen Kristallzüchtungstechniken

2.2.1 Phasenübergänge bei der Kristallzüchtung

Fest - Fest:

Die Rekristallisation ist prinzipiell eine für metallische Systeme geeignete Technik. Durch plastische Verformung polykristalliner Materialien werden die Kristallkorngrenzen zum Wandern gebracht, wobei allmählich die größeren Kristallkörner auf Kosten der Kleineren an Volumen gewinnen. Diese Technik verbindet eine einfache Handhabung mit dem Vorteil, das Material nicht wesentlich erwärmen zu müssen. Die Reaktionsfreudigkeit bei höheren Temperaturen kann damit in Grenzen gehalten werden. Die wesentlichen Nachteile, die zu einem Ausscheiden dieser Methode führen, bestehen darin, daß man nur kleine Kristallkörner, eingebettet in anderen, verschiedenen großen Körnern erhält, die zunächst durch einen Ätzprozeß sichtbar gemacht werden müssen. Bei vielen intermetallischen Selten Erd-Verbindungen sind solche Ätzlösungen, die selektiv an Korngrenzen angreifen oder orientierungsabhängig ätzen, nicht bekannt. Die zu erzielenden Kristallite reichen zudem in ihrer Größe nicht für die beabsichtigten Messungen aus. Die Kristallite sind stark verspannt und müssen knapp unterhalb des Schmelzpunktes ausgeheilt werden. Zum letzten müßte der ganze Kaltverformungsprozeß in inerter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, was mit einigen technischen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die technologische Bedeutung der Rekristallisation liegt damit in der Herstellung von metallischen Materialien mit definierten plastischen Eigenschaften, die im wesentlichen ja durch die Korngrößen der Kristallite bestimmt werden, nicht in der Herstellung von Einkristallen.

Gasförmig - Fest:

Die Züchtung von Einkristallen aus der Dampfphase ist eine sehr langsame Methode.

Sie hat zwei wesentliche Anwendungen, die Herstellung von dünnen Einkristallschichten und die Herstellung von Kristallen, die unterhalb ihres Schmelzpunktes strukturelle Phasenübergänge erfahren, die das Kristallgefüge zerstören. Die Wachstumsgeschwindigkeiten liegen meist bei unter einem mm/Tag. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wenn die Verbindung infolge hoher Temperatur im Vergleich zur Zersetzungstemperatur inkongruent verdampft, d.h. die Dampfdrücke der Komponenten der Verbindung unterschiedlich sind. In diesem Fall muß aus getrennten Quellen mit kontrolliertem Dampfdruck stöchiometrisch aufgedampft werden. Bei metallischen Verbindungen, bei denen die Komponenten mit der Verbindung Legierungen bilden, ist dies mit großen Problemen verbunden, wenn nicht unmöglich. Der Aufdampfprozeß muß unter Ultrahochvakuum erfolgen, wenn reaktionsfreudige Elemente wie Seltene Erden beteiligt sind, denn in gasförmigem Zustand sind sie der ideale Reaktionspartner für Restverunreinigungen. Aus diesen Gründen scheidet die Züchtung aus der Dampfphase aus.

Lösung - Fest:

Das Prinzip der Lösungszüchtung beruht darin, entweder die Konzentration des gelösten Züchtungsmaterials durch Verdampfen des Lösungsmittels zu erhöhen oder das Löslichkeitsprodukt durch Temperaturänderung oder durch Zusatz von Reagentien zu verringern. Beides führt bei entsprechend langsamer Prozeßführung zu einem Ausscheiden des gelösten Stoffes, der bei geeigneter Keimvorgabe unter günstigen Bedingungen einkristallin aufwächst. Der Züchtungsprozeß findet sehr häufig in der Umgebung der Zimmertemperatur statt. Dies macht nicht nur die Handhabung sehr einfach, sondern führt im Prinzip auch zu sehr defektarmen Kristallen. Die Konzentration der Eigendefekte im thermodynamischen Gleichgewicht ist durch die Arrhenius-Gleichung gegeben,

$$n_g = a \exp \left(-\frac{W}{2kT} \right) \quad (1)$$

mit W = Aktivierungsenergie für die Defektbildung für $T=0$. Dies ist gleichzeitig die bei der Züchtung entstehende Defektkonzentration. Die Beweglichkeit der Defekte bestimmt, ob sich während des Abkühlens eines gewachsenen Kristalls auf Zimmertemperatur die Defektkonzentration dem thermodynamischen Gleichgewicht gemäß Gln. (1) anpaßt oder die Defekte einfrieren. Insbesondere bei Schottky-Defekt bildenden Materialien, die eine kleine Beweglichkeit der Defekte aufweisen, bleibt die Defektkonzentration beim Abkühlen erhalten. Hier bietet die Lösungszüchtung eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Herstellung defektarmer Kristalle.

Das Problem dieser Methode besteht darin, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, das eine genügende Löslichkeit für die Züchtungssubstanz bietet und nicht mit dieser chemisch reagiert, so daß die gewünschte Verbindung und nicht eine andere kristallisiert. Weiterhin soll sich das Lösungsmittel nicht oder nur wenig in das Kristallgitter einbauen.

Für intermetallische Selten Erd-Verbindungen sind die üblichen Lösungsmittel nicht geeignet, die Suche nach geeigneten Lösungsmitteln scheint wegen der hohen Reaktionsfreudigkeit der Selten Erd-Komponente und des Edelmetallcharakters der zweiten Komponente (z.B. Ag, Pd) wenig erfolgversprechend.

Flüssig - Fest:

Die aussichtsreichste Technik zur Herstellung von intermetallischen Verbindungen besteht in der Schmelzzüchtung. Aus einer Schmelze werden durch gerichtetes Erstarren mit eventuell einer geeigneten Keimvorgabe große einkristalline Bereiche oder ganze Einkristalle erhalten.

Im folgenden sollen die Probleme diskutiert werden, die insbesondere bei der Züchtung von Selten Erd-Verbindungen nach dieser Methode entstehen.

Die hohe Reaktionsfreudigkeit der Lanthaniden besteht natürlich nicht nur gegenüber Wasserdampf und Luftsauerstoff, sondern in geschmolzenem Zustand insbesondere gegenüber dem Tiegelwerkstoff. In Tabelle (1) sind einige gebräuchliche Tiegelmaterialien zusammen mit ihrer Verwendbarkeit für die hier zu diskutierenden Kristallkomponenten aufgeführt.

Mit den üblichen Edelmetallwerkstoffen wie Platin und Iridium bilden die meisten Lanthaniden Verbindungen des Typs REX_2 (RE = Seltene Erden einschließlich Lanthan, X = Ir, Pt). Mit Graphit bilden sie Carbide. Auch Korundtiegel werden angegriffen und es bilden sich Seltene Erd-Oxide. Selbst wenn der Tiegel nur oberflächlich angegriffen wird, führt dies zu Verunreinigungen und Fremdkeimbildung an der Wachstumsfront. Die in der Literatur häufig angegebenen Tiegelmaterialien sind Wolfram und Tantal, wobei eine Verunreinigung durch diese Tiegelmaterialien in Kauf genommen wird. Die Züchtung von Kristallen aus der Schmelze erfolgt dann entweder nach dem Bridgman-Stockbarger Verfahren oder nach der Czochralski-Methode.

2.2.3 Das Bridgman-Stockbarger Verfahren

Bei dem Bridgman-Verfahren wird ein am unteren Ende konisch verjüngter Tiegel nach unten durch einen Temperaturgradienten abgesenkt. Das zunächst im Tiegel vollkommen aufgeschmolzene Material beginnt in der dünnen Spitze auszukristallisieren, die Wachstumsfront schreitet dann langsam von unten nach oben fort. Die dünne Spitze dient einer Keimauslese. Die Keimbildung erfolgt an der dünnsten Stelle und die günstigste Wachstumsrichtung setzt sich mit der Erweiterung des Durchmessers durch.

Dieses Verfahren bringt zwei Nachteile und einen entscheidenden Vorteil mit sich.

T a b e l l e 1

Verwendbarkeit von üblichen Tiegelwerkstoffen

	C	Pt	Ir	W	Ta
La	Carbide	LaPt_2	LaIr_2	ja	ja
Ce	Carbide	CePt_2	CeIr_2	löslich	gering löslich
Pr	Carbide	PrPt_2	PrIr_2	?	löslich
Sn	ja	löslich	löslich	ja	Eutekt.
Ag	ja	löslich	ja	ja	ja
Pd	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich

löslich bedeutet, daß sich der Tiegelwerkstoff in der Schmelze löst.

ja bedeutet, daß die Schmelze mit dem Tiegelwerkstoff nicht reagiert.

Der erste Nachteil ist, daß sowohl Schmelze als auch Kristall während des gesamten Züchtungsprozesses mit dem Tiegelwerkstoff in Verbindung sind. Von der Schmelze wird das Tiegelmaterial angelöst und baut sich als Verunreinigung in den Kristall ein. Der gewachsene Kristall haftet am Tiegel und wird während der Abkühlung durch die naturgemäß verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Tiegel und Schmelzkörper gespannt. Der abgekühlte Kristallkörper läßt sich oft nur unter Verwendung von Gewalt aus dem Tiegel entfernen. Diese Behandlung vergrößert die Anzahl der ohnehin vorhandenen Versetzungen.

Zum zweiten ist es schwierig, eine gewünschte Wachstumsrichtung vorzugeben und damit einen bereits orientiert gewachsenen Kristall zu erhalten. Dies gelingt nur bei genauer Kenntnis des Temperaturverlaufs im Tiegel, da ansonsten bei zu hoher Temperatur der vorgegebene Keim völlig aufschmilzt oder bei zu niedriger Temperatur kein Anwachsen der Schmelze an den Keim stattfindet. Gerade bei metallischen Materialien ist, bedingt durch die hohe Wärmeleitfähigkeit, der Temperaturverlauf im Tiegel kaum zu ermitteln, die Reaktionsfreudigkeit der Seltenen Erden verbietet die Verwendung eines Thermoelements. Ohne die Kenntnis des Temperaturverlaufs ist keine Aussage über die tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeit möglich. Dies macht eine kontrollierte Prozeßführung unmöglich und eine Reihe von Vorversuchen notwendig.

Der entscheidende Vorteil der Bridgman-Technik liegt neben der einfachen Handhabbarkeit der Apparatur darin, daß sich mit dieser Technik in einem abgeschlossenen Mikrosystem arbeiten läßt.

In einem verschlossenen Bridgmantiegel lassen sich Materialien erschmelzen und züchten, deren Komponenten am Schmelzpunkt erhebliche Dampfdrücke aufweisen, und die in einem offenen System einfach verdampfen würden und so die Stöchiometrie der Schmelze zerstören.

Wenn man dafür sorgt, daß die Temperatur des geschmolzenen Materials niedriger ist als die Temperatur des darüber befindlichen Tiegelteils, kann man erreichen, daß die abdampfende Komponente nicht am oberen Tiegelrand, sondern in die Schmelze zurück kondensiert. Dadurch wird die Stöchiometrie der Verbindung nicht beeinflusst. Abb. (4) zeigt den dazu notwendigen Temperaturverlauf im Tiegel.

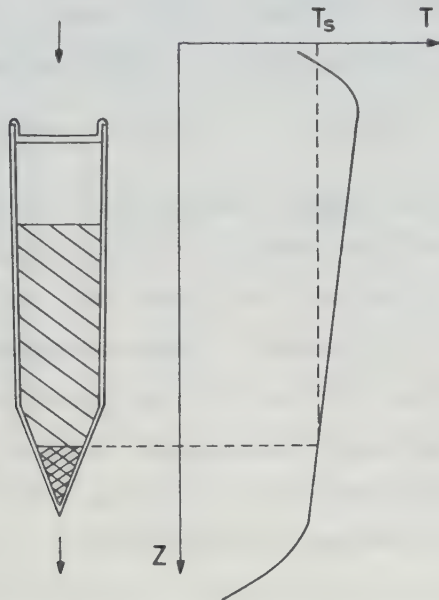


Abb. 4 Temperaturverlauf in einem Bridgmantiegel

Wegen der erwähnten Nachteile ist es sinnvoll, wenn immer möglich zu einer Technik zu greifen, die keinen Kontakt mehr zwischen Tiegel und wachsendem Kristall aufweist. Die gebräuchlichste Methode ist die Czochralski-Technik.

2.2.3 Die Czochralski-Technik

Bei Verwendung der Czochralski-Technik wird der wachsende Kristall an einem Impfkristall aus einer Schmelze gezogen und zusätzlich gedreht. Die Drehung sorgt für eine günstige Konvektion in der Schmelze, so daß sich erstens eine in die

Schmelze gekrümmte Gestalt der Wachstumsfront ergibt und zweitens der Materialtransport in die Wachstumszone durch Diffusion und Konvektion bestimmt wird.

Bei Materialien mit niedrigen Dampfdrücken der Schmelzkomponenten ist die Czochralski-Technik für die Herstellung von verspannungsarmen und reinen Kristallen die weitaus bedeutendste Methode. Ihr Anwendungsspektrum reicht in vielen Modifikationen von der Züchtung von Alkalihalogeniden für optische Anwendungen und Szintillatorzwecke über Halbleiter für elektronische Bauteile bis hin zu Metallen.

Die größten, mit dieser Technik hergestellten Kristalle erreichen ein Gewicht von nahezu 150 kg (2).

Zur Züchtung von intermetallischen Selten Erd-Verbindungen ist diese Methode dann geeignet, wenn es zum einen gelingt eine saubere Schmelzoberfläche zu erhalten. Oxidische Verunreinigungen schwimmen an der Schmelzoberfläche auf und behindern das Wachstum. Sie müssen vor der Züchtung abgeschöpft werden. Zum zweiten muß ein geeignetes Tiegelmaterial gefunden werden. Die schon diskutierte Tab. 1 zeigt sofort die sich hierbei ergebenden Schwierigkeiten. Überwiegend wird in der Literatur die Verwendung von Wolfram- oder Tantaltiegeln angegeben, wobei eine Verunreinigung durch das Tiegelmaterial in Kauf genommen wird. Diese Verunreinigungen können durch den Einsatz von tiegelfreien Züchtungsmethoden vermieden werden.

2.2.4 Tiegelfreie Züchtungsmethoden

Die zwei üblichen tiegelfreien Kristallzüchtungsverfahren aus der Schmelze sind das Verneuil - und das Zonenschmelzverfahren.

Beim Verneuil-Verfahren wird mit einer Knallgasflamme die Oberfläche eines Keimes von oben her aufgeschmolzen. Weiteres Kristallmaterial wird in Pulverform von oben langsam der Flamme zugeführt, in ihr aufgeschmolzen und auf dem Kristallkeim abgeschieden. Durch synchronisierte Materialzufuhr und Keimabsenkung erhält man ein Fortschreiten der Wachstumsfront. Dieses Verfahren wird überwiegend zur Züchtung von hochschmelzenden Oxiden (Al_2O_3 , Rubin) benutzt, für die auf Grund der hohen Schmelz-Temperatur kein Tiegelmaterial verfügbar ist. Für intermetallische Selten Erden Verbindungen ist diese Flammenmethode nicht geeignet, da die Flammenatmosphäre zu einer sofortigen Oxidation führen würde. Als Verbrennungsprodukt entsteht Wasser, das eventuell übrigbleibende metallische Seltenen Erden oxidieren würde.

Im Prinzip ist dieses Verfahren dann anwendbar, wenn man statt der Flammenheizung eine Heizung durch Hochfrequenz, Plasmaentladung oder Elektronenbeschuß verwenden würde und den Züchtungsprozeß im Hochvakuum oder in Schutzgasatmosphäre ablaufen ließe. In all diesen Fällen muß das Kristallmaterial jedoch kontinuierlich, d.h. in Pulver- bzw. Tropfenform zugeführt werden. Dadurch ergibt sich ein sehr großes Oberflächen zu Volumen-Verhältnis des nachzuliefernden Materials und eine Verunreinigung während des Transports oder mit den Restverunreinigungen des Züchtungsapparates ist sehr wahrscheinlich. CeAg - Pulver z.B. ist an der Luft bei Zimmertemperatur selbstentzündlich. Ein weiterer Nachteil der Verneuil-Methode besteht darin, daß nur eine kleine Oberflächenschicht des wachsenden Kristalls aufgeschmolzen ist. Führt man jetzt mit dem Kristallpulver Verunreinigungen zu, so sammeln sie sich rasch bei kleinem effektivem Verteilungskoeffizienten in der Wachstumsfront an und führen zu Wachstumsinstabilitäten und Fremdkeimbildung, so daß keine Kristalle sehr hoher Perfektion von dieser Methode erwartet werden dürfen.

Die zweite tiegelfreie Züchtungstechnik ist das Zonenschmelzverfahren, das auch häufig für Reinigungszwecke des Ausgangsmaterials benutzt wird (Zonenreinigung). Ein gepreßter Stab des vorreagierten Materials wird an beiden Enden in einer gekühlten Spannzange befestigt und eine schmale Zone an einem Ende des Stabes aufgeschmolzen. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Gutes hält den Schmelztropfen zusammen und bestimmt somit das maximale Schmelzvolumen. Die geschmolzene Zone wird nun langsam unter entgegengesetzter Rotation beider Enden durch den Stab hindurchgefahren. Im Laufe des Wachstums wird sich die günstigste Wachstumsrichtung durchsetzen und die anders orientierten Kristallite majorisieren, bis schließlich ein Einkristallwachstum entsteht.

Die Nachteile dieser Technik hinsichtlich der Verwendung für Selten Erd-Verbindungen liegen zum einen in der Beschränkung des Kristalldurchmessers und zum anderen im ungünstigen Schmelzvolumen zu Oberflächen-Verhältnis, außerdem sind zur Aufrechterhaltung des Schmelztropfens große Temperaturgradienten nötig. Wird bei einem Stab des Durchmessers D_z eine Zone aufgeschmolzen, so läßt sich die maximale Länge einer gerade noch stabilen Zone beschreiben durch (3)

$$l_{max} / D_z = \pi (1 + N_{Bo})^{-1/2} \quad (2)$$

Die Bond-Zahl N_{Bo} ist das dimensionslose Verhältnis von Oberflächenspannungs- zu Gravitationskräften. Für einen gegebenen Durchmesser gibt es also eine maximale stabile Zonenlänge. Andererseits benötigt man eine minimale Zonenlänge, um die zum Aufschmelzen nötige Leistung in das Material einkoppeln zu können. Diese steigt aber überproportional zu dem Durchmesser, da die abgestrahlte thermische Energie proportional zum Durchmesser steigt und zusätzlich die Verluste durch Wärmeleitung bei größerem Durchmesser größer werden. Daraus ergibt sich ein maximal möglicher Durchmesser der Schmelzzone, der von den Materialparametern

Dichte, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeit bestimmt ist. Dies ist insbesondere für die Halbleiterindustrie bei der Züchtung von hochreinen Siliziumstäben ein entscheidender Nachteil, da der gewünschte große Waferdurchmesser mit dieser, für die Halbleiterindustrie ausgereiften und beherrschten Technik, nicht zu realisieren ist.

Der zweite Nachteil betrifft das durch diesen Maximaldurchmesser bedingte Schmelzvolumen. Durch das große Volumen zu Oberflächen-Verhältnis reichern sich die Restverunreinigungen aus der Schutzgasatmosphäre relativ rasch in der Schmelzzone an. Durch das geringe Schmelzvolumen ergibt sich eine hohe Verunreinigungskonzentration, die zu Fremdkeimbildung an der Wachstrumsfront führt. Das Einkristallwachstum wird gestört, so daß man sehr reine Ausgangsmaterialien und eine sehr reine Schutzgasatmosphäre benötigt.

2.2.5 Elektromagnetische Levitation

Diese Nachteile können vermieden werden, wenn es gelingt, ein großes Schmelzvolumen, möglichst den ganzen Materialvorrat, in tiegelfreiem Zustand, also schwebend, aufzuschmelzen. Dabei soll das Schmelzgut permanent so durchmischt werden, daß sich eine Anreicherung von Fremdatomen an der Wachstumsfront verhindern läßt, gleichzeitig aber eine zu heftige Turbulenz, die das Wachstum stört, vermieden wird. Das Dickenwachstum ist dann im Prinzip nicht mehr von den oben diskutierten Materialeigenschaften abhängig, sondern nur noch durch den Durchmesser der Schmelze limitiert.

Die Idee, zur Erzeugung der die Schwerkraft kompensierenden Kräfte ein inhomogenes hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld zu benutzen, wurde schon 1925 in München zum Patent angemeldet (4).

Im Prinzip wird eine kegelförmig gewickelte von Wechselstrom durchflossene Spule benutzt, um eine kleine Aluminiumkugel in dieser Spule zum Schweben zu bringen. Diese Idee, eine in den Ansätzen quantitative Behandlung des Zusammenhangs zwischen fließendem Strom und wirkender Kraft soll im Anhang gegeben werden, ist heute in zweifacher Hinsicht von großem Interesse für die Kristallzucht geworden.

Seit Kristallzüchter davon träumen, die Vorteile der "Null-Schwerkraft" für den Züchtungsprozeß nutzen zu können, und diese Träume durch die Entwicklung des Space-Lab-Programms in Erfüllung zu gehen scheinen, steht die Frage zur Diskussion, was eine Schmelze in einem offenen Tiegel unter den Bedingungen der Schwerelosigkeit davor zurückhalten sollte, ihren Tiegel oder Ofen zu verlassen.

Da eine Kristallzüchtung unter definierten Bedingungen nur stattfinden kann, wenn auch der Ort der Schmelze und insbesondere die Lage der Wachstumsfront in einem Temperaturgradienten definiert einstellbar ist, benötigt man ein genaues Positionierungssystem. Für metallische Materialien bietet sich die Verwendung elektromagnetischer Kräfte an und eine Reihe von Veröffentlichungen zeigen das Interesse an dieser Technik (5).

Der zweite Strang der Entwicklung geht dahin, mit Hilfe von hochfrequenzdurchflossenen Spulen Metallschmelzen auch unter normaler Schwerkraft zum Schweben zu bringen und die schwebende Schmelze zur Einkristallzüchtung zu benutzen.

Eine einfache Spule ist für dieses Vorhaben noch nicht geeignet, denn die Regelung der Temperatur des Schmelztropfens geschieht über die Regelung des Stroms durch die Spule und damit über die Stärke der induzierten Wirbelströme. Diese bewirken jedoch gleichzeitig die Kraft auf die Schmelze, so daß sich Temperatur und Schwebhöhe des

Schmelztropfens gleichzeitig mit dem Spulenstrom ändern. Dies sind keine geeigneten Voraussetzungen für eine Czochralski-Technik. Damit sich die Position der Schmelze nur wenig in Abhängigkeit des Spulenstroms ändert, muß ein geeignet geformter, als Transformator wirkender Tiegel benutzt werden. Die Konzeption eines solchen Tiegel-Spulen-Systems für das sich der Name "Cold Crucible-Technique", in deutschen Veröffentlichungen mit "Schwebeschmelztechnik" übersetzt, durchgesetzt hat, soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.3 Das Schwebeschmelzverfahren

Beim Schwebeschmelzverfahren befindet sich das Schmelzgut in einem wassergekühlten lamellierten Kupfertiegel, der von einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Durch das Hochfrequenzfeld der Spule werden im Tiegel und in der Schmelze Ströme induziert, die so gerichtet sind, daß die Schmelze in deren Magnetfeld schwebt. Die in der Probe induzierten Wirbelströme bewirken gleichzeitig das Aufheizen und Aufschmelzen. Durch die Wirbelströme erfolgt eine intensive Durchmischung der Schmelze (Levitation). Auf diese Weise erschmolzene polykristalline Probekörper besitzen im allgemeinen eine wesentlich bessere Homogenität als die nach dem üblicherweise in der Literatur angegebenen Lichtbogenverfahren hergestellten Proben.

Erst der von Hukin (6) entwickelte lamellierte Kupfertiegel hat es ermöglicht, das Schwebeschmelzverfahren auch für die Einkristallzüchtung einzusetzen. Durch die Formgebung dieses Tiegels wird erreicht, daß die Oberfläche des schwebenden Schmelzgutes ihre Lage nur geringfügig ändert, wenn die zum Heizen benötigte Hochfrequenzleistung im Zuge der Temperaturregelung verändert wird. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, eine stabil und erschütterungsfrei schwebende Schmelze herzustellen.

Dazu müssen die von außen zugänglichen Größen wie Einwaage, Hochfrequenzheizung, Tiegelgeometrie und Züchtungsatmosphäre sorgfältig auf die Materialparameter Schmelztemperatur, elektrischer Widerstand, Dampfdruck, Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte abgestimmt werden. Nur, wenn es gelingt, die Schmelze erschütterungsfrei und stets in der gleichen Höhe schwebend zu halten, ist eine Czochralski-Kristallzucht möglich.

Mit einem wassergekühlten Ziehstab, an dem ein Keimkristall befestigt ist, kann dann ein Einkristall aus der schwebenden Schmelze gezogen werden. Durch diese Arbeitsweise wird jeder Kontakt der Schmelze mit dem Tiegelmaterial verhindert. Das Verfahren vereinigt die Vorteile der Czochralski-Züchtung mit denen einer tiegelfreien Zuchtmethode. Es werden alle Nachteile vermieden, die durch den Kontakt der Schmelze mit dem Tiegel auftreten. Weiter wird auch der Kontakt des gewachsenen Kristalls mit der Tiegelwand vermieden.

Das Verfahren ist schon von mehreren Arbeitsgruppen versucht worden, wurde aber meist mangels einwandfreier Stabilisation der Schmelze wieder aufgegeben (7).

2.3.1 Herstellung und Funktion des Kaltschmelztiegels

Das Kernstück der Schwebeschmelztechnik ist also der wassergekühlte Kupfertiegel. Herstellung, Aufbau und Wirkungsweise des Tiegels sollen anhand von Abb. 5, die eine Reißzeichnung des Kaltschmelztiegels zeigt, diskutiert werden (8).

Um die ohmschen Verluste im Tiegel gering zu halten und eine gute Wärmeleitung zu ermöglichen, besteht der Tiegel aus reinem Elektrolytkupfer. Aus einem Zylinder werden

zunächst die innere Tiegelmulde sowie das untere Anschlußstück samt Gewinde und Dichtringnuten herausgedreht. Danach werden von oben und unten mit einem gut geführten Bohrer die Löcher für die Wasserkühlung herausgebohrt. Da in dem weichen Werkstoff Kupfer der Bohrer leicht verläuft, erzielt man mit der Bohrtechnik von beiden Seiten bessere Resultate als mit einer einzigen Bohrung von unten. Danach werden die dünnen Innenrohre der coaxialen Wasserkühlung hart eingelötet und sodann die oberen Bohrlöcher durch hartgelötete Messingdeckel verschlossen. Es zeigt sich, daß durch die spätere Temperaturbelastung eine Weichlötung undicht werden kann oder gar der ganze Deckel sich löst.

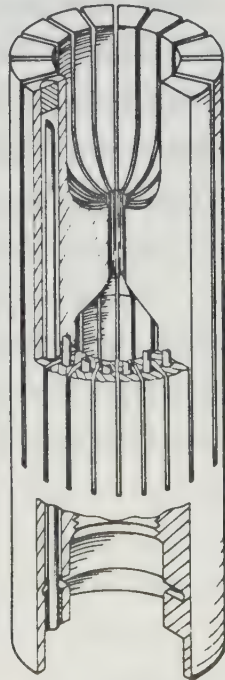


Abb. 5 Rißzeichnung des Kaltschmelztiegels

Zum Schluß muß der Tiegel geschlitzt werden. Anfängliche Versuche mit einer gut geführten Bandsäge und einem dünnen Sägeblatt führten zwar zu ordentlich geraden aber zu breiten Sägeschlitzten. Zum einen ist die Tendenz einer im Tiegel befindlichen Schmelze, in die Schlitzte hineinzulaufen

und den Tiegel kurzzuschließen um so größer, je breiter die Schlitzte sind, zum anderen wird das unvermeidliche Loch im Tiegelzentrum um so größer, je breiter die Schlitzte sind. Bei zu großem Zentralloch kann die Schmelze in der Tiegelmitte vom Magnetfeld nicht mehr getragen werden. Um möglichst dünne Schlitzte zu erhalten, werden sie mit einer Funkenerosionsmaschine herausgerodiert, wobei ein vorbeifahrender dünner blanker Kupferdraht durch einen Funkenüberschlag das Material abträgt.

Die so erhaltene Schlitzbreite liegt unter 1 mm, das sich ergebende Zentralloch hat einen Durchmesser von etwas über einem mm. Leider läßt sich eine durch mechanische Instabilität der Funkenerosionsmaschine bedingte leichte Asymmetrie der notwendigen 8 Schlitzte nicht vermeiden. Dies führt, gerade in der Nähe der ohnehin kritischen Tiegelmitte, zu Asymmetrien im elektromagnetischen Feld, so daß die der Schwerkraft entgegenwirkende Kraft hier die Schmelze zu instabilem Verhalten und Tiegelkontakt bringen kann. Deswegen wird das Zentralloch zusätzlich auf etwa 2 bis 2,5 mm erweitert und kreisrund gestaltet. Um beim Abkühlen der Schmelze, wobei die tragenden Kräfte notwendigerweise schwächer werden, ein Hineinlaufen der Schmelze in die Tiegelmitte zu verhindern, ist das Zentralloch mit einem Bor-nitridstopfen verschlossen.

Beim Abkühlen setzt die Schmelze dann zunächst auf diesem Pfropfen auf, dann auf den umgebenden, wassergekühlten Tiegel.

Die koaxiale Wasserkühlung des Tiegels ist so bemessen, daß der Wassereinlauf eine etwas größere Strömungsfläche besitzt als der Wasserauslauf. Dadurch ist es gewährleistet, daß es im Tiegel nicht zu Blasenbildung kommt, die eine Kühlung beeinträchtigen würden.

Der Tiegel selbst sitzt in einem Edelstahldruckgehäuse, das mit Argonschutzgas gefüllt wird. Um den Tiegel herum ist eine Induktionsspule gewickelt, die vom Tiegel durch ein Quarzglas elektrisch isoliert ist.

Um den Effekt des Schwebens zu verstehen, soll der Tiegel zunächst durch eine einzige Windung einer stromdurchflossenen Spule ersetzt sein, wie Abb. 6 zeigt. Befindet sich über der Spule im Abstand z eine metallische Kugel, so werden auf der Oberfläche der Kugel nach Maßgabe der Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes Wirbelströme induziert, die ihrerseits ein magnetisches Moment der Metallkugel erzeugen. Die Metallkugel erfährt nun durch das induzierte magnetische Moment im inhomogenen Magnetfeld der Spule eine Kraft, die durch das Produkt aus magnetischem Moment und Feldgradienten in z -Richtung gegeben ist. Durch eine Mittelung über eine Periode des Wechselfeldes läßt sich so eine Abschätzung der wirkenden Kraft ermitteln, wie im Anhang gezeigt werden soll.

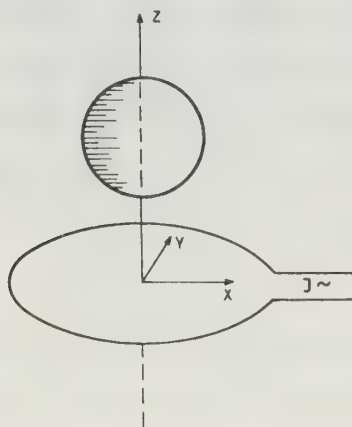


Abb. 6 Metallkugel über einer stromdurchflossenen Spulenwindung

Bringt man in die Spule als Transformator den Tiegel ein, so ergibt sich als Aufsicht die Anordnung in Abb. 7. Die Spule induziert in jedem Kühlfinger des Tiegels einen ringförmig geschlossenen Strom I_1 , der den entgegengesetzten

Umlaufsinn des Primärspulenstroms besitzt. Durch die Schlitze im Tiegel resultiert ein Nettostrom auf der Innenseite der Kühlfinger, der den gleichen Umlaufsinn hat wie der Primärstrom. Dieser Nettostrom induziert in der Schmelze den Wirbelstrom I_2 , der für das Zustandekommen des magnetischen Moments der Schmelze verantwortlich ist.

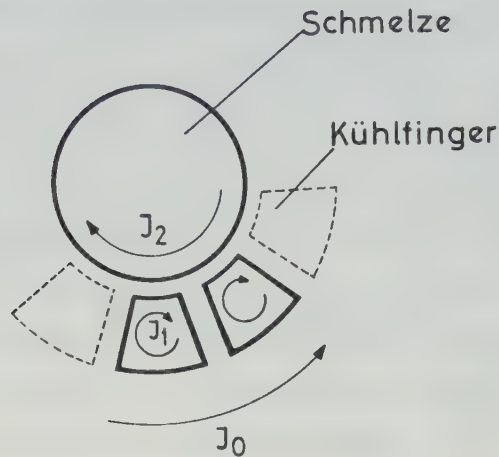


Abb. 7 Stromverteilung im Kaltschmelztiegel und in der Schmelze (Aufsicht)

Die Schmelze erfährt im inhomogenen Magnetfeld der Stromverteilung I_1 über ihr magnetisches Moment eine Kraft. Durch die Geometrie des Tiegels und die daraus resultierende Stromdichteverteilung von I_1 ergibt sich ein geeignetes Kraftfeld, das die Schmelze in der Schwebe halten kann, wobei die Schwebehöhe nur geringfügig von der eingeprägten Stromstärke abhängig ist. Eine quantitative Beschreibung des resultierenden Feldes in Abhängigkeit der Tiegelgeometrie und der materialspezifischen Eigenschaften der Schmelze (Viskosität, Leitfähigkeit, Dichte und Oberflächenspannung) wäre zu einer Optimierung der Tiegelgeometrie wünschenswert, steht aber zur Zeit wegen der Komplexizität der Rechnung noch aus.

2.3.2 Das Arbeiten mit dem Kaltschmelztiegel

Die eigentliche Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren aus der schwebenden Schmelze findet in einer kommerziell erhältlichen Arthur D. Little-Kristallziehanlage statt. Den Aufbau der Anlage zeigt Abb. 8.

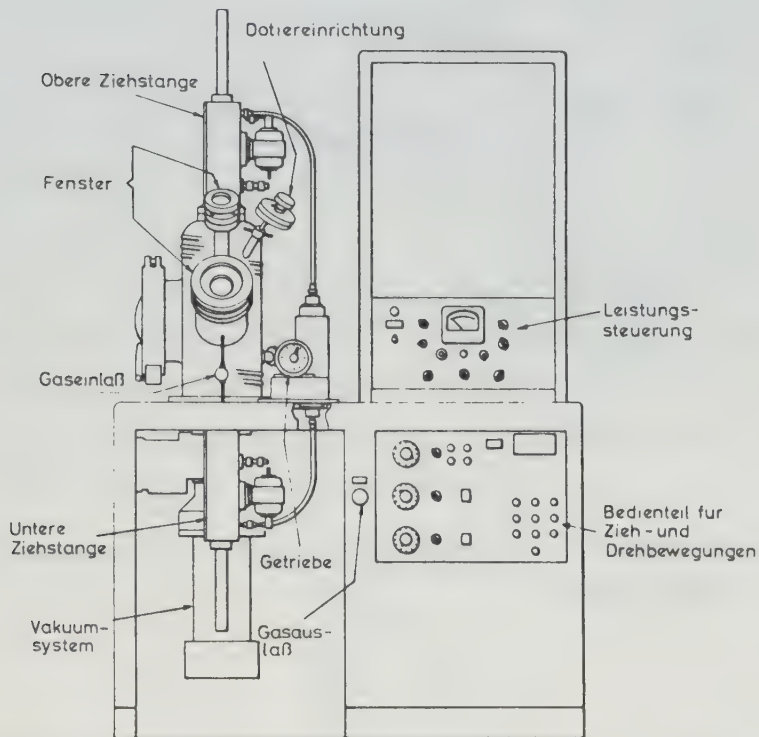


Abb. 8 Aufbau der Kristallziehanlage

Durch den großen Deckel wird der Kaltschmelztiegel mit dem aufzuschmelzenden Material beschickt. Dies ist der einzige Zeitpunkt während des ganzen Präparations- und Züchtungsvorganges, an dem die Materialien mit Luft in Berührung kommen. Entsprechend wird dafür Sorge getragen, daß der Beschickungsvorgang möglichst rasch vor sich geht. In der Anlage befindet sich bereits der ausgewählte Keim, an dem

wassergekühlten Ziehstab mit einem Keimhalter befestigt. Unmittelbar danach wird der Kessel auf einen Druck besser 10^{-5} mbar evakuiert und anschließend mit oxisorbgereinigtem Argon der Reinheit 5N9 geflutet. Die Anlage ist für Betriebsdrücke bis 20 bar ausgelegt.

Die Wahl des Betriebsdrucks stellt einen Kompromiß zwischen der Verdampfungsrate der Schmelzkomponenten und der Restverunreinigung des Argongases dar.

Trotz der vom Hersteller angegebenen Reinheit des Schutzgases befinden sich nach Literaturangaben (1) und eigenen Tau-Punkt Messungen noch knapp 10 ppm Wasser in dem Argon. Bei einer Atmosphäre befindet sich etwa 1 Mol Argon im Druckkessel. Bei einer Schmelzeinwaage von ca 1/2 Mol bedeutet dies 0,05 o/oo Wasser pro Atmosphäre Argon. Üblicherweise werden bei der Züchtung der hier beschriebenen Materialien Drücke zwischen 1 und 5 bar gewählt.

Der Tiegel ist von einer wassergekühlten Kupferspule von ca. 7 Windungen umgeben, die die Induktivität des Schwingkreises eines Hochfrequenzgenerators darstellt. Der kommerziell erhältliche Hochfrequenzgenerator der Firma Hüttinger erlaubt eine Ausgangsleistung von maximal 30 kW. Wahlweise läßt er sich mit Spannungs-, Strom-, oder Leistungsstabilisierung betreiben, wobei die Leistungsstabilisierung die besten Resultate bezüglich der Stabilität der Schmelze ergab.

Wenn bei der Synthese der Ausgangsmaterialien zur Verbindung die Reaktionsenthalpie nicht zu groß ist, so daß der Kaltschmelztiegel der Wärmebelastung widerstehen kann, werden die Materialien im Tiegel selbst zusammenreagiert. Dabei wird möglichst mit einer solchen Ausgangsleistung des Generators begonnen, die ein Aufschmelzen und Schweben der tieferschmelzenden Komponente gewährleistet, jedoch noch

keine Verdampfung der Komponenten mit sich bringt. Ist die erste Komponente geschmolzen, löst sich die zweite Komponente in der ersten auf. Dabei kommt es meist zu knollenartigen Auswüchsen aus der Schmelze, die häufig die kalte Tiegelwand berühren und dann erstarren. Man kann die Reaktionsprodukte meist zu einem homogenen Regulus zusammenschmelzen, indem man mehrmals bis zur Raumtemperatur abkühlt und dann wieder rasch aufschmilzt. Dabei wird ausgenutzt, daß sich auf Grund des besseren Koppelverhältnisses die Schmelze von außen her aufheizt und sich so von der Wand lösen kann. Ist dies so nicht zu erreichen, muß man den Kessel öffnen und die Schmelze mechanisch vom Tiegel lösen und in einer neuen Position mit möglichst wenig Tiegelkontakt den Aufschmelzvorgang erneut beginnen.

Sind die Materialien zu einem einheitlichen Regulus zusammengeschmolzen, läßt man sie für einige Zeit (1/2 bis 1 Stunde) homogenisieren und kann dann, wenn die Schmelze stabil genug schwebt, mit der Züchtung beginnen.

Wenn die Stabilität der Schmelze für den Züchtungsprozeß nicht ausreicht, müssen die von außen zugänglichen Parameter wie Einwaage, Stellung des Tiegels in der Spule, Druck in der Züchtungskammer und eventuell Tiegelgeometrie optimiert werden. Für die hier zu diskutierenden Materialien sind die empirisch gefundenen optimalen Züchtungsbedingungen am Ende dieses Kapitels angegeben.

Ist der Züchtungsvorgang beendet, soll die Schmelze wieder abgekühlt werden. Um ein Hineinlaufen der Schmelze in die Schlitz des Tiegels zu vermeiden, wird zunächst sehr langsam die Leistung des Hochfrequenzgenerators erniedrigt, bis die Schmelze erstarrt ist oder auf den Tiegel aufsetzt. Daraufhin wird der Generator sofort abgeschaltet, um einen unnötig langen Kontakt zwischen dem noch heißen Schmelzgut und dem Kupfer des Tiegels zu vermeiden.

angewiesen, um Fremdorientierungen zu entdecken. Die geringe Eindringtiefe macht eine sorgfältige Oberflächenpräparation und ein Schutz der Oberfläche gegen Oxidation bei längeren Bestrahlungszeiten notwendig.

Zur Oberflächenpräparation reicht ein chemisches Ätzverfahren in den meisten Fällen nicht aus. Die Proben werden dann bei tiefen Temperaturen elektropoliert. Um gute Ergebnisse bei der Elektropolitur zu erzielen, muß die Oberfläche zunächst von nichtleitenden Oxidschichten befreit werden, da diese nicht abgetragen werden können. Dazu benutzt man eine ca. 1 - 5 %ige HNO_3 - Lösung in Äthanol. Die Elektropolitur findet dann bei -80°C in einem Quarzgefäß statt, der Elektrolyt besteht aus einer 0,5 bis 1,5 vol% Lösung von Perchlorsäure in Methanol p.a., die verwendete Spannung beträgt zwischen 60 und 80 Volt.

Von den auf diese Weise präparierten Kristallen können Laue-Aufnahmen angefertigt werden. Die Zusammenstellung der günstigsten Politur- und Ätzlösungen ist zusammen mit den Röntgendaten für jede Substanz im substanzspezifischen Teil angegeben.

Soweit die Kristalle für Neutronenbeugungsexperimente benutzt werden, werden die Linienbreiten ausgesuchter Reflexe aufgenommen (Rocking Curve). Da die Neutronen im Gegensatz zu Röntgenstrahlen den gesamten Kristall durchdringen, bietet die Linienbreite ein ausgezeichnetes Kriterium für die Beurteilung der kristallographischen Kristallqualität.

Kristalle ausreichender Qualität werden mit einer Diamantfadensäge in die durch die Meßaufgaben vorgegebenen Dimensionen zersägt. Plane Flächen werden unter Benutzung von Läppfilmen unterschiedlicher Körnung trocken herauspoliert. Leider lassen sich bei den meisten Proben polierte Flächen nicht mehr röntgen, da eine dünne Oberflächenschicht durch

Danach läßt sich der Schmelzregulus mühelos aus dem Tiegel entfernen.

2.4 Charakterisierung der Proben

An einem gewachsenen Kristallkörper interessiert zunächst die Kristallinität des Materials. An der Gestalt des Wachstumskörpers kann das geübte Auge eines Kristallzüchters oft schon entscheidende Hinweise gewinnen. An Hand von Lichtreflektionen und Wachstumsfacetten lassen sich Rückschlüsse auf die Einkristallinität des Kristallkörpers ziehen. Kennt man durch eine entsprechende Keimvorgabe die Wachstumsrichtung des Kristalls, läßt sich mitunter durch die Lage der Wachstumsflächen die Orientierung der Kristallachsen bestimmen.

2.4.1 Ätzen, Polieren und Orientieren

In einem nächsten Schritt werden diese ersten Erkenntnisse entweder durch einen Ätzprozeß oder durch Röntgenaufnahmen bestätigt. Eine geeignete Ätzlösung, die Orientierungsabhängig abträgt, läßt verschiedene Kristallkörner und unterschiedliche Orientierungen in Einkristallen verschieden starke Lichtreflexe zeigen. So kann die Einkristallinität oder die Lage und Größe von Kristallkörnern bestimmt werden.

Zu einer genauen Bestimmung der Lage der Kristallachsen werden von dem Kristall Laue-Aufnahmen angefertigt. Der Durchmesser des verwendeten Röntgenstrahls beträgt ungefähr 1 mm, seine Eindringtiefe bei den verwendeten Energien von 20 - 30 keV ungefähr 1 μm . Der geringe Durchmesser des Strahls läßt einfache Überprüfungen der Einkristallinität nicht zu, man ist auf statistische Stichproben

verschmiertes Kristallmaterial nicht mehr einkristallin ist. Vorsicht ist auch bei einer Mikroanalyse einer polierten Fläche geboten, denn mitunter lassen sich Rückstände des Poliermittels in der Kristalloberfläche nachweisen, die nicht mit Fremdphasen oder Verunreinigungen verwechselt werden dürfen.

2.4.2 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung, die Stöchiometrie und ausgewählte Verunreinigungskonzentrationen der Proben werden mit Atom Absorptions Spektrometrie (AAS) im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt untersucht. Bei der AAS wird die zu untersuchende Substanz in geeigneter Lösung in einer Küvette verdampft und atomisiert. Die Absorption durch atomare Übergänge wird resonant durch Anregung mit einer Hohlkathodenlampe aus dem gleichen Material gemessen. Der Vergleich mit Eichstandards erlaubt eine quantitative Bestimmung der Elementkonzentration mit einem standardmäßigen Auflösungsvermögen im ppm-Bereich und einer relativen Genauigkeit von ca. 5 %. Diese Angaben sind jedoch Material- und Matrixabhängig. Dieses Verfahren ist eine Eielementanalyse, deswegen kann eine Untersuchung auf sämtliche möglichen Verunreinigungen aus Zeit- und Kostengründen nicht vorgenommen werden. Auch kann die Genauigkeit dieser Methode durch Matrixeffekte stark abnehmen, wenn z.B. die Matrix in unmittelbarer chemischer Nachbarschaft der zu detektierenden Verunreinigung liegt. Insbesondere führen z.B. Cer-Verunreinigungen in einer Lanthanmatrix selbst in hohen Konzentrationen zu großen Nachweisschwierigkeiten (9).

2.4.3 Rastermikroskopie und Mikrosonde

Standardmäßig wird eine Untersuchung der Proben auf Homogenität, Stöchiometrie, Fremdphasen und Verunreinigungen in einem Rasterelektronenmikroskop Typ AMR 1200 B der Firma Leitz mit einem angeschlossenen energiedispersiven Mikroanalysesystem der Firma Ortec durchgeführt. Einschlüsse und Fremdphasen lassen sich in den meisten Fällen durch Materialkontrast in der Detektion von Sekundärelektronen oder rückgestreuten Elektronen erkennen. Die laterale Auflösung beträgt hierbei unter optimalen Betriebsbedingungen ca. 100 nm, dies entspricht dem 10fachen des Elektronenstrahldurchmessers. Die Identifizierung der Fremdphase erfolgt mit der Mikroanalyse. Unter dem Elektronenbeschuss werden innere Schalen der Probenatome ionisiert, sie relaxieren unter Abgabe der dem jeweiligen Übergang entsprechenden Röntgen K-, L-, oder M-Linien, die für das Element typisch sind. Die Energie der Röntgenquanten wird mit einem Lithium gedrifteten Silizium-Detektor gemessen und als energieproportionaler Spannungsstoß einem Vielkanalanalysator zugeführt, der alle ankommenden Spannungsstöße akkumuliert und nach Röntgenenergien sortiert. Auf einem Oszillographenschirm läßt sich direkt die Energieverteilung ablesen.

Das laterale Auflösungsvermögen ergibt sich aus dem Diffusionshof der rückgestreuten Elektronen um den minimal 10 nm großen Brennfleck der Elektronenendlinse und der Austrittswahrscheinlichkeit der Röntgenquanten aus dem Diffusionshof. Es beträgt ca. 1 μm (10). Ab der Ordnungszahl 12 (Mg) sind alle Elemente detektierbar, bei ungünstiger Probenzusammensetzung können jedoch die Linien benachbarter Elemente überlappen. Die Halbwertsbreite des Detektor-Vielkanaler-Systems beträgt etwa 200 eV. Zusätzlich entsteht ein materialspezifischer Untergrund aus Bremsstrahlung, so daß im allgemeinen die Nachweisgrenze des Instruments bei 1 % Verunreinigungskonzentration liegt und gemäß der

Statistik der Geduld des Experimentators proportional ist. Dieses Nachweisvermögen beschränkt somit auch die Aussagekraft des Instruments bezüglich der Homogenität einer Probe auf 1 % Stöchiometrieverschiebung, wenn man über die gesamte Probe mittelt. Zeigen jedoch Verunreinigungen eine Tendenz, sich an besonderen Punkten wie Korngrenzen, Wachstrummsstreifen o.ä. auszuschcheiden, so kann ihre Konzentration rasch 1 % überschreiten und sie sind bei der ausgezeichneten lateralen Auflösung detektierbar und lokalisierbar. Aus einem Flächenvergleich kann man dann eine Aussage über die Gesamtverunreinigung gewinnen.

Eine quantitative Aussage über die Elementzusammensetzung einer Probe ist wegen ordnungszahlabhängiger Absorptionsvorgänge und Fluoreszenz Anregung der umgebenden Matrix nur mit Hilfe eines rechnergestützten Auswerteverfahrens möglich. Die Verlässlichkeit der errechneten Größen ist umstritten (11).

2.4.4 Das Restwiderstandsverhältnis

Eine weitere Aussage über die Qualität eines Kristalles bezüglich Verunreinigungen und Kristallinität bietet die Messung des Restwiderstandsverhältnisses. Bei tiefen Temperaturen wird der Beitrag von Phononen zur Streuung der Leitungselektronen vernachlässigbar gegenüber der Streuung an Verunreinigungen, Versetzungen und Korngrenzen, die alle das gitterperiodische Potential stören. Je größer das Restwiderstandsverhältnis, desto besser ist die kristallographische Perfektion und Sauberkeit der Probe.

Die Leitfähigkeit der Proben wird mit einer konventionellen 4-Punkt-Methode mit eingepprägtem Gleichstrom, dessen Stärke durch die Meßspannung im Verhältnis zur Verlustleistung in der Probe optimiert wird, bestimmt. Die absolute Genauigkeit wird durch geometrische Faktoren auf ca. 10 %

limitiert, die relative Genauigkeit ergibt sich aus dem Auflösungsvermögen der Meßinstrumente und der Kompensation der Thermospannungen zu 0,5 %.

Die Ergebnisse der einzelnen Analysenmethoden sind im substanzspezifischen Teil dieser Arbeit ausgeführt.

2.5 Zur Interpretation von Phasendiagrammen

Im weitesten Sinne befaßt sich die Kristallzüchtung mit der kontrollierten Handhabung aller jener Phasenübergänge, die zu einem kristallinen Festkörper führen. Eine graphische Darstellung der Zustandsgrößen ist deshalb für einen Kristallzüchter immer hilfreich. Die Zustandsgrößen in einem Ein-Stoff-System sind Druck, Temperatur und Volumen. In einem binären System kommt hierzu noch der Gehalt der zweiten Komponente.

Für die Kristallzüchtung aus der Schmelze verzichtet man üblicherweise auf die Darstellung von Druck und Volumen. Das x-T Phasendiagramm, wie in der Literatur angegeben, versteht sich als ein Schnitt für $P=\text{const.}$ und $V=\text{const.}$ durch das vollständige Phasendiagramm. Dieser Weg ist gerechtfertigt, wenn sich das Volumen mit der Zusammensetzung und der Temperatur nur geringfügig ändert und der Dampfdruck der Komponenten gering bleibt. Dies trifft auf die hier behandelten Materialien zu.

Ein binäres x-T Phasendiagramm beschreibt dann den Beginn und das Ende einer Kristallisation aus der Schmelze in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung, unter der Bedingung der Versuchsdurchführung im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Aussehen eines binären Phasendiagramms wird hauptsächlich durch folgende drei Fragen bestimmt:

Die obere Linie (Liquiduskurve) ist die Linie der beginnenden Erstarrung, die untere Kurve (Soliduslinie) die Kurve der beendeten Erstarrung.

Eine im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführte Erstarrung einer Legierung mit 30 % der Komponente B läuft folgendermaßen ab.

Bei dem Punkt A_1 beginnt die Abscheidung von Kristallen. Sie haben die Zusammensetzung entsprechend B_1 . Da diese Kristalle weniger von der Komponente B enthalten als die Schmelze, reichert sich die Schmelze mit B an. Dies entspricht einem Fortschreiten auf der Liquiduskurve in Richtung A_3 . Bei Erreichen des Punktes A_3 besitzen jetzt sämtliche Kristalle, nach Erreichen des Gleichgewichtes, die Zusammensetzung B_3 . Die vorher entstandenen B_1 Kristalle haben aus der Schmelze die Komponente B aufgenommen. Die Kristallisation ist beendet bei dem Punkt A_4 der Liquiduskurve, entsprechend einer Temperatur und einer Zusammensetzung sämtlicher Kristalle von B_4 . Insgesamt ist dann die homogene flüssige Schmelze von 30 % B in eine homogene feste Lösung gleicher Zusammensetzung übergegangen. Führt man diesen Abkühlungsprozeß zu schnell aus und bleibt damit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so entstehen Aggregate verschieden zusammengesetzter Mischkristalle. Ein Konzentrationsausgleich der zuerst entstandenen Kristalle mit der Schmelze durch Diffusion hat nicht stattfinden können.

Bei Phasendiagrammen dieses Typs können Maxima, Minima und Wendepunkte in den Liquidus-Solidus-Kurven auftreten. Abb. 10 zeigt als Beispiel ein Maximum. Bei der Konzentration die einer horizontalen Tangente entspricht, erstarren und schmelzen die Legierungen wie einheitliche Körper. Schmelze und Kristalle besitzen die gleiche Zusammensetzung, man spricht von kongruentem Schmelzen oder Erstarren.

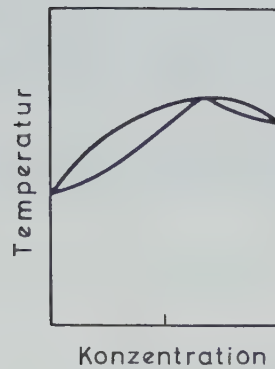


Abb. 10 Phasendiagramm mit Maximum

Dotierungen, die in niedrigen Konzentrationen in Kristallen eingebaut werden sollen, verhalten sich im Allgemeinen wie in diesen Phasendiagrammen dargestellt. Wieviel von einer in einer Schmelze vorgegebenen Konzentration einer Dotierung sich in den Kristall einbaut, hängt von der Lage der Liquidus- und Solidus-Kurve ab. Dies ist auch der Grund dafür, warum man meist keine einheitliche Dotierung über einen gesamten gewachsenen Kristall erhält. Die Kristallisation läuft zu schnell ab, um das thermodynamische Gleichgewicht aufrecht erhalten zu können. Die notwendige Diffusion der Dotierung in den bereits gewachsenen Kristall ist zu langsam.

- 2) Beide Komponenten sind im flüssigen Zustand vollständig löslich.

Beide Komponenten bilden keine Verbindung miteinander.

Beide Komponenten sind im festen Zustand beschränkt löslich.

Abb. 11 zeigt ein Phasendiagramm dieses Typs. Es zeigt 6 Zustandsfelder. Ihre Bedeutung ist nachfolgend aufgelistet.

I. Oberhalb ACB: Schmelze

II. ACD : A-reiche Mischkristalle und Schmelze

III. BCE : B-reiche Mischkristalle und Schmelze

IV. ADFH : A-reiche Mischkristalle

V. BEGI : B-reiche Mischkristalle

VI. FDEG : Mechanisches Gemenge von Kristallen D + E

a) DCKF : Mischkristalle D und Eutektikum C

b) ECKG : Mischkristalle E und Eutektikum C

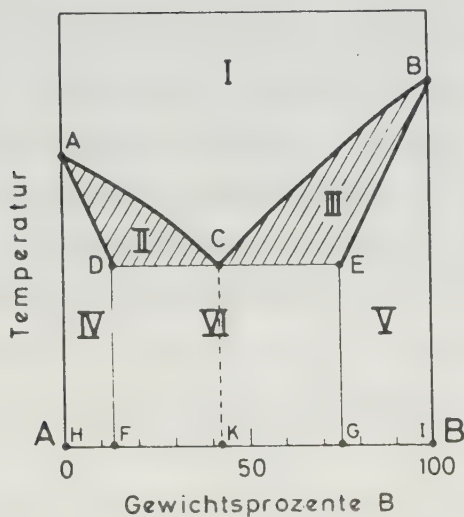


Abb. 11 Phasendiagramm mit Mischungslücke

Mischkristalle sind nur im Konzentrationsbereich HF und GI möglich, Kristalle mit der Zusammensetzung entsprechend F und G bezeichnet man als gesättigte Mischkristalle, im Intervall F bis G liegt eine Mischungslücke vor. Eine Kristallisation läuft genauso ab, wie im vorigen Kapitel dargestellt.

Bei Schmelzzusammensetzungen in der Mischungslücke entstehen zunächst A- oder B-reiche Mischkristalle bis man mit der Temperatur an der Soliduslinie DE angekommen ist. Die Kristalle haben sich dann aus der Schmelze zu gesättigten Mischkristallen (D oder E) ausgebildet und erstarren zusammen mit dem Eutektikum der Konzentration C.

- 3) Beide Komponenten sind im flüssigen Zustand vollständig löslich.

Beide Komponenten bilden eine chemische Verbindung.

Beide Komponenten sind im festen Zustand vollkommen unlöslich ineinander.

Abb. 12 zeigt das Aussehen eines solchen Phasendiagramms. Es entspricht rein schematisch den hier vorgestellten Phasendiagrammen für LaAg, CePd₃ und CeSn₃. Die Zustandsfelder haben folgende Bedeutung:

Zustandsfelder:

- I. Oberhalb ADCEB: Schmelze;
- II. ADF : Kristalle + Schmelze;
- III. DCEHG : Am Bn-Kristalle + Schmelze;
- IV. BEI : B-Kristalle + Schmelze;
- V. FGMK : Kristalle + Am Bn-Kristalle;
- a) FDLK : A-Kristalle + Eutektikum D (A+Am Bn);
- b) DGML : AmBn-Kristalle + Eutektikum D (A+AmBn);
- IV. HIOM : B-Kristalle + AmBn-Kristalle;
- a) HENM : AmBn-Kristalle + Eutektikum E (B+AmBn);
- b) EION : B-Kristalle + Eutektikum E (B+AmBn).

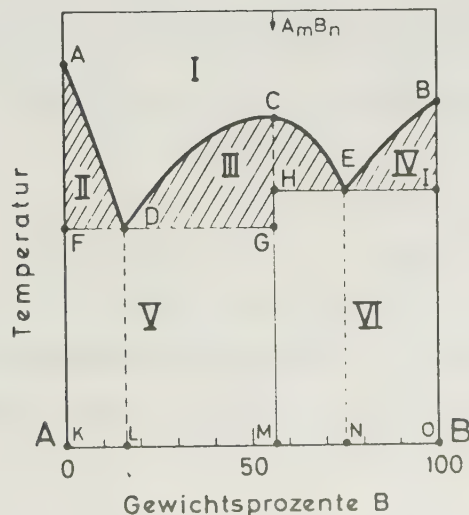


Abb. 12 Phasendiagramm mit chemischer Verbindung

Für die Czochralski-Züchtung bietet eine Verbindung mit beidseitigen Eutektika große Vorteile. Da beide Komponenten im festen Zustand ineinander vollkommen unlöslich sind, können sich im gesamten Zustandsfeld III nur A_nB_n -Kristalle bilden. Sie werden aus der Schmelze herausgezogen. Eine Stöchiometrieverschiebung der Schmelze durch ungenaue Einwaage oder Verdampfungsverluste während der Vorreaktion sind deshalb unkritisch. Erst bei einer Temperaturerniedrigung bis zum Eutektischen Punkt bilden sich Fremdkristalle. Eine Diffusion in den gewachsenen Kristall findet wegen der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit und der sofortigen Trennung des Kristalls von der Schmelze nach der Züchtung nicht statt.

Bei den hier vorliegenden Metallen ist es möglich, daß die Forderung nach einer vollkommenen Unlöslichkeit im festen Zustand nicht streng erfüllt ist. So können sich trotz eines solchen Phasendiagramms kleine Stöchiometrieverschiebungen durch die Löslichkeit einer Schmelzkomponente im Kristall ergeben.

2.6 Substanzspezifische Arbeitsweisen

In diesem Kapitel sollen die Probleme der Herstellung, die Ergebnisse und Charakterisierung der Proben substanzspezifisch beschrieben werden. Die hier untersuchten Kristalle lassen sich auf Grund ihrer jeweils ähnlichen Problematik in zwei Gruppen einteilen, zum einen die LaAgIn , LaREAg und CeAg -Verbindungen mit kubischer CsCl -Struktur und einem Schmelzpunkt von ca. 900°C , zum zweiten die in der Cu_3Au -Struktur kristallisierenden Verbindungen CeSn_3 , LaSn_3 und CePd_3 mit Schmelzpunkten zwischen 1300° und 1500°C .

2.6.1 LaAg

LaAg ist die Substanz, mit der unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der Schwebeschmelztechnik begannen. Aus dem Phasendiagramm Abb. 13 läßt sich entnehmen, daß LaAg mit einem

Schmelzpunkt von 880°C kongruent schmilzt und keine anderen stöchiometrischen Verbindungen in der Umgebung der 50at% Zusammensetzung existieren, die ein Wachstum stören könnten. Es kristallisiert in der CsCl Struktur. Tab. 3 gibt die Dampfdrücke der Komponenten an ihrem jeweiligen Schmelzpunkt und am Schmelzpunkt der Verbindung wieder. Es sind keine Verdampfungsverluste bei der Vorreaktion und beim Züchtungsprozeß zu erwarten, so daß in einem offenen System gearbeitet werden kann. Tab. 1 zeigt, daß sich LaAg auch in Wolfram- oder Tantaltiegeln erschmelzen läßt, so daß eine "normale" Tiegelzüchtung ebenfalls möglich ist. So ist eine vergleichende Analyse der Kristallqualität von Proben unterschiedlicher Präparationstechniken, hergestellt nach dem Bridgman-, dem Czochralski- und dem neuen Schwebeschmelzverfahren möglich.

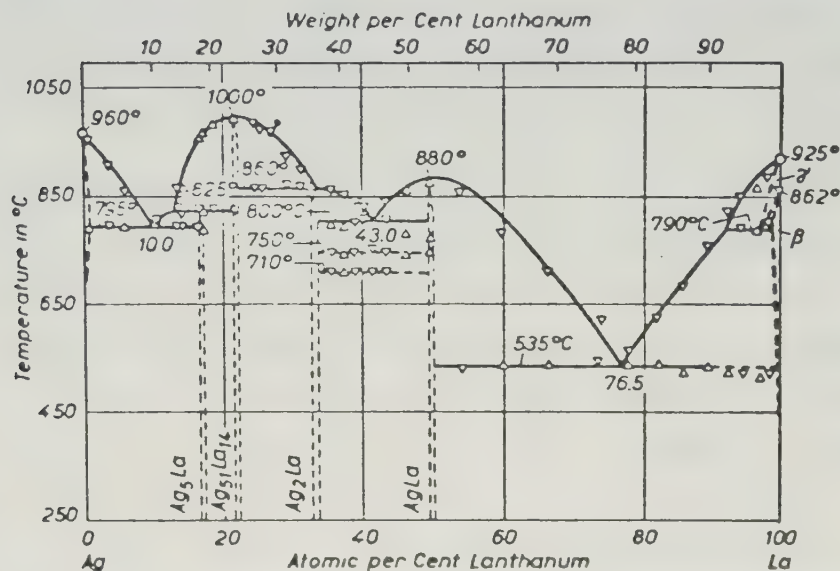


Abb. 13 Phasendiagramm LaAg nach Ref (12)

Zur Herstellung der LaAg-Verbindungen werden die Ausgangsmaterialien in Stücke zersägt, durch Abfeilen der Oberfläche gereinigt und stöchiometrisch zusammengewogen. Die Vorreaktion kann wegen der geringen Reaktionswärme im Kaltschmelztiegel selbst stattfinden. Danach wird die Schmelze ca. 1/2 Stunde homogenisiert. Jetzt wird ein in (110)-Richtung orientierter Keim in die Schmelze abgesenkt und ca. 15 min

zum thermischen Ausgleich in der Schmelze belassen, sodann, um ein sicheres Anwachsen zu ermöglichen, ca. 15 min mit 3mm/h in die Schmelze abgesenkt und danach beginnt die eigentliche Züchtung mit derselben Ziehgeschwindigkeit.

Tab. 2

Dampfdrücke der Elemente

	T_S (°C)	Dampfdruck bei T_S (mbar)	Dampfdruck bei T (mbar)	T (°C)
La	920	10^{-9}	10^{-9}	900
Ag	961	10^{-4}	10^{-5}	900
In	156	--	10^{-2}	900
Ce	795	--	10^{-11}	900
Sm	1072	11	10^{-3}	900
Tm	1545	180	10^{-2}	900
Sn	232	--	10^{-1}	1400
Pd	1552	10^{-2}	10^{-3}	1400

Eine Rotation des Keims erfolgt nicht. Auf diese Weise erhaltene Einkristalle sind bis zu 15 cm lang mit einem Durchmesser von ca. 6 mm. Eine Vergrößerung des Durchmessers über dieses Maß hinaus gelingt nicht, da das Hochfrequenzfeld auch in den wachsenden Keim einkoppelt und den Wärmetransport von der Wachstumsfläche verhindert. Auf diese Weise ergibt sich eine ausgezeichnete Durchmesserstabilisierung. Die Kristalle zeigen nach dem Wachstum einen gleichmäßigen Durchmesser, mit wenigen Wachstumsstreifen, die sich auf von außen induzierte Erschütterungen zurückführen lassen. Über Nacht wachsende Kristalle haben demzufolge eine gleichmäßigere Gestalt als tagsüber gezogene.

Nach Beendigung des Züchtungsprozesses wird der Kristall von

der Schmelze getrennt und die Schmelze abgekühlt.

Die in (110)-Richtung gezogenen Kristalle zeigen typisch zwei gegenüberliegende Wachstumsflächen, die sich durch Laue-Aufnahmen als (100)-Flächen identifizieren lassen. Eine optische Vororientierung ist so ohne Schwierigkeiten möglich. Die Kristalle werden mit 2vol% HNO_3 in Äthanol abs. vorgeätzt bis sie eine metallisch schimmernde Oberfläche zeigen. Danach werden sie bei -80°C in 1,5 vol% Perchlorsäure in Methanol abs. bei einer Spannung von 70V und einem eingepprägten Strom von 200 mA elektropoliert. Nach ca. 1/2 Stunde erhält man metallisch glänzende saubere ungestörte Oberflächen, die in etwa 5 - 10 Stunden an Zimmerluft oxidieren. Die Aufbewahrung erfolgt entweder im Vakuum oder in mit Trockenmittel gefüllten verschlossenen Ampullen. Bearbeitet werden die Kristalle mit einer Funkenerosionsmaschine und anschließend mit Läppfilmen bis zur optischen Qualität poliert. Mechanisch polierte Oberflächen verlieren innerhalb weniger als 10 Min. ihren metallischen Glanz und werden matt schwarz.

Zum Vergleich der Kristallqualität werden aus einem Wolfram-Bridgmantiegel und aus einem Tantaltiegel je ein Kristall nach der herkömmlichen Bridgmann und Czochralskitechnik gezogen. Stücke von allen drei Kristallen und von den Ausgangsmaterialien werden mit AAS auf ausgewählte Verunreinigungen untersucht (und Stöchiometrie). Zusätzlich werden aus den Kristallen Stäbchen herausgeschnitten, um das Restwiderstandsverhältnis zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Der Verunreinigungspegel in Kristallen, die nach der Levitationsmethode gezogen worden sind, liegt günstiger als bei den anderen Methoden.

- 2) Es können keine Verunreinigungen von Tiegelmateriale (Cu) im Schwebeschmelzkristall nachgewiesen werden. Der kurze Kontakt mit dem Tiegel beim Zusammenreagieren der Komponenten und beim Aufschmelzen der Charge führt nicht zu einer Kontamination.
- 3) Bei der Züchtung aus Wolframtiegeln ist das Tiegelmateriale im Kristall nachweisbar.
- 4) Gemessen an dem Restwiderstandsverhältnis besitzen die Schwebeschmelzkristalle die weitaus bessere Perfektion.

Tab. 3 LaAg: chem. Analyse und Restwiderstand

	Cu(ppm)	Fe(ppm)	W(ppm)	$\rho_{300}/\rho_{4.2}$
La	36	156	< 1	
Ag	4	36	< 1	
LaAg Bridgman	21	93	68	11
LaAg Czochralski	21	58	64	12
LaAg Kaltschmelztiegel	19	54	< 1	45

Aus Kostengründen wurden diese vergleichenden Untersuchungen mit Lanthan Ausgangsmateriale der Reinheit 3N durchgeführt (die Einwaage für den Czochralski- und Bridgman-Kristall beträgt je 100g LaAg). Bei den weiteren Züchtungsversuchen mit der Schwebeschmelztechnik wird ausschließlich Lanthan der Reinheit 4N benutzt. Da der weitaus größte Teil der Verunreinigungen aus dem Lanthan stammt, sind diese weiteren Kristalle sauberer als die hier untersuchten.

An den LaAg Kristallen wurden Neutronenmessungen (13) durchgeführt. Eine aufgenommene Rocking-Curve eines (200)-Reflexes zeigt Abb. 14 a). Das Mosaikspread dieses etwa 1 cm^3 großen Kristalls beträgt $0,25^\circ$.

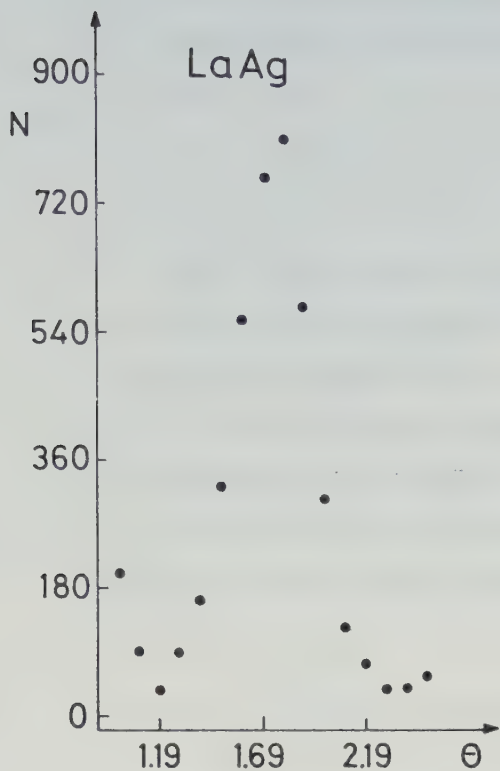


Abb. 14 a)

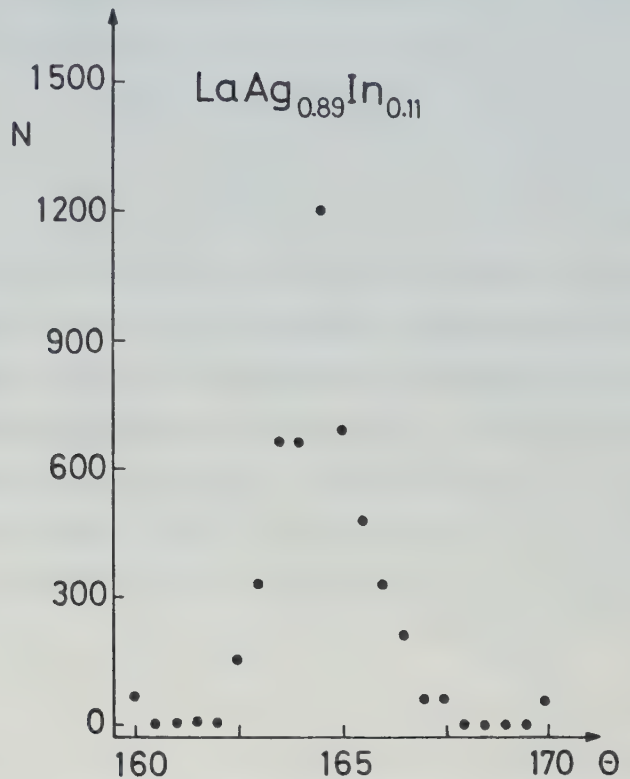


Abb. 14 b)

Abb. 14 Rocking Curves von a) LaAg b) $\text{LaAg}_{0.89}\text{In}_{0.11}$

2.6.2 LaAgIn

Die pseudobinäre Verbindung LaAgIn zeigt einen strukturellen Phasenübergang, die Übergangstemperatur T_a ist stark von der Indium-Konzentration abhängig (14). Die bisherigen Messungen erfolgten an polykristallinen Proben. Messungen am Phasenübergang an Einkristallen mit Ultraschallmethoden und Neutronenstreuung können wesentlich detailliertere Informationen über den Mechanismus ergeben, so daß die Herstellung von Einkristallen notwendig wurde.

Die Züchtung von LaAgIn erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie LaAg. Da Indium jedoch einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt (156°C, Tab. 2), kann die Vorreaktion nicht im Kaltschmelztiegel erfolgen. Ein stöchiometrisches Gemisch von $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ wird zunächst zusammengewogen und der LaIn-Anteil in einer Lichtbogen-Anlage auf einem wassergekühlten Kupferteller zusammengeschmolzen. Dann werden die restlichen La und Ag Stücke zusammen mit dem LaIn im Kaltschmelztiegel zusammenreagiert und homogenisiert. Da sich die Gitterkonstante von LaAgIn mit der Indium-Konzentration ändert, wird der Indium-Gehalt der Schmelzen in 5at%- Schritten erhöht und ein Teil des jeweils gezogenen Kristalls als Impfkristall für die nächst höhere Konzentration benutzt. Die Kristallqualität wird mit steigender Indium-Konzentration, wie sich aus der Reflexstruktur der Laue- Aufnahmen ablesen läßt, immer schlechter, bis sich bei 35at% Indium Gehalt der Schmelze kein Einkristall mehr erstellen läßt.

Der Indium-Gehalt der Kristalle wird mit AAS bestimmt. Ein Vergleich der AAS-Daten mit Mikrosondenergebnissen ist nicht möglich, da Ag und In, im Periodensystem übernächste Nachbarn, sich überdeckende L-Linien des Röntgenspektrums aufweisen, die sich mit dem Auflösungsvermögen unseres Instruments nicht zweifelsfrei entfalten lassen.

Tabelle 4 zeigt die Schmelzeinwaage und die Ergebnisse der chemischen Analyse der LaAgIn-Kristalle.

Tab. 4 Schmelzeinwaage und chem. Analyse LaAgIn

Schmelzeinwaage	Chem. Analyse des gezogenen Kristalls
-----------------	---------------------------------------

$\text{LaAg}_{0.85}\text{In}_{0.15}$	$\text{LaAg}_{0.89}\text{In}_{0.11}$
$\text{LaAg}_{0.7}\text{In}_{0.3}$	$\text{LaAg}_{0.78}\text{In}_{0.22}$

Die Abnahme der Kristallqualität zeigt sich auch in den aufgenommenen Rocking-Curves der für die Neutronenmessungen benutzten Stücke (Abb.14).

Bearbeitung und Ätzen der Kristalle erfolgt in der gleichen Weise wie bei reinem LaAg.

2.6.3 LaCeAg und CeAg

Zu dem in der Verbindung LaAgIn gefundenen d-Band-Effekt sollen Kristallfeldeffekte auf lokalisierte 4f-Elektronen studiert werden. Dazu wird LaAg mit jeweils 10at% Ce, Pr, Sm und Tm dotiert. Die Züchtungsmethode ist die gleiche wie bei reinem LaAg. Als Keime finden reine LaAg-Einkristallstücke in (110)-Richtung Verwendung. Um den im verdünnten System LaCeAg gefundenen Kristallfeldeffekt auch im konzentrierten System studieren zu können, werden CeAg Einkristalle gezogen. Als Keim dient ein Wolframstab, später CeAg-Einkristallstücke.

CeAg ist äußerst reaktionsfreudig. An Luft ist eine saubere, elektropolierte Oberfläche in Minutenschnelle oxidiert, im Verlauf von einigen Monaten ist das Material völlig zerfallen. Deswegen wurden die Ultraschallmessungen an frisch-gezogenen, an Hand der typischen Wachstrumsfacetten orientierten Stücken durchgeführt, die Orientierung wird später an Hand von Neutronenstreuung überprüft. Die sich dabei ergebenden Abweichungen von der wahren Orientierung betrugen wenige Winkelgrad.

Die Konzentration der Selten Erd-Dotierung wird mit Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

CePd₃

Untersuchungen an CePd₃ ergeben (15), daß es eine ausgezeichnete Substanz zur Untersuchung von valenzfluktuierenden Systemen darstellt. Alle bisherigen Messungen wurden an polykristallinen Proben ausgeführt, die mit dem Lichtbogen-Verfahren hergestellt wurden.

Das Phasendiagramm Abb. 15 zeigt, daß CePd₃ bei einer Temperatur von 1437°C kongruent schmilzt. Es kristallisiert in der kubischen Cu₃Au-Struktur. Die Schwierigkeit bei der Herstellung einkristalliner Proben von CePd₃ besteht in der hohen Reaktionsfreudigkeit von Cer und der hohen Löslichkeit von metallischen Tiegelmaterialien in Pd, so daß kein Tiegelmaterial für geschmolzenes CePd₃ existiert. Versuche, CePd₃ tiegelfrei mit einem Zonenschmelzverfahren oder mit einem Tri-Arc-Ofen einkristallin herzustellen waren erfolglos (16).

Hier bietet sich das Schwebeschmelzverfahren als günstige Methode an. Die Reaktionspartner Cer und Palladium werden in der Handschuhbox gereinigt und stöchiometrisch zusammengewogen. Wegen der hohen Reaktionsenthalpie beim Zusammenschmelzen der Komponenten kann die Vorreaktion nicht im Kaltschmelztiegel ausgeführt werden. Die Materialien werden deswegen in der Argon-Arc-Anlage zusammengeschmolzen und dann zum Kaltschmelztiegel transferiert.

Das eigentliche Problem bei der Schwebeschmelzzüchtung von CePd₃ liegt darin, eine stabil schwebende Schmelze zu erhalten. Dies gelingt nur durch die Optimierung aller von außen zugänglicher Parameter. Insbesondere schwebt die Schmelze erst bei einer Schmelzeinwaage von min. 75 g und einer Generatorleistung von 12 kW ausreichend ruhig. Ein Erwärmen der Schmelze weit über die Schmelztemperatur ist nicht möglich, da hierbei Schwingungen und Instabilitäten

in der Schmelze auftreten, die zu einem Tiegelkontakt führen.

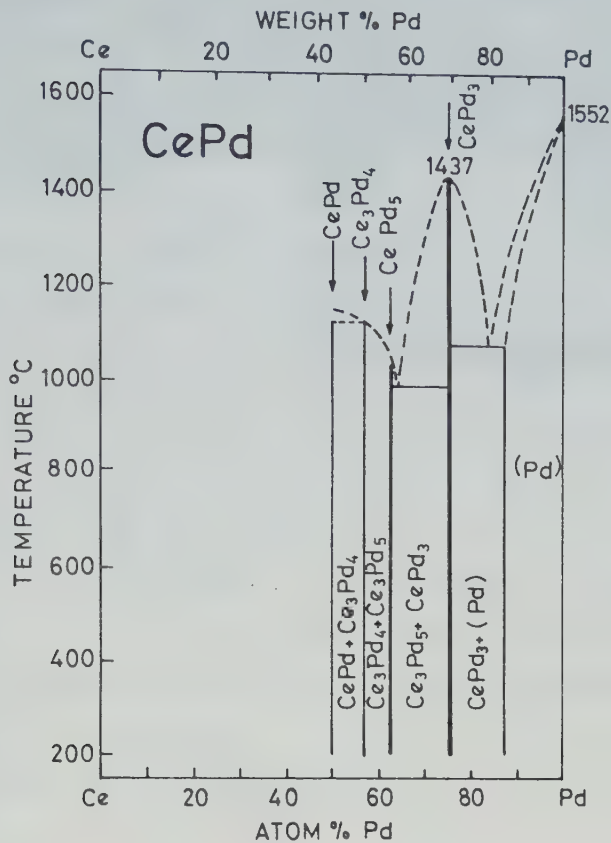


Abb. 15 Phasendiagramm Ce-Pd nach Ref (17)

Durch die Reaktionsfreudigkeit der Schmelze kann der Tiegel bei längerem Kontakt mit der Schmelze leicht zerstört werden, wie Abb. 16 zeigt.

Kristallkörper werden an polykristallinen $CePd_3$ Stückchen, die mit einer Funkenerosionsmaschine aus einer Restschmelze herausgetrennt wurden, mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 - 2 mm/h aus der Schmelze herausgezogen. Eine Keimrotation findet nicht statt. Die so erhaltenen Kristallkörper sind bis zu 100 mm lang und haben einen Durchmesser bis zu 8 mm.

$CePd_3$ ist an Luft sehr stabil. Polierte Flächen zeigen über viele Monate hinweg keine Veränderung ihres metallischen Glanzes.

Jedoch ist der gezogene Kristallkörper von einer dünnen Cer-Schicht bedeckt. Die bei LaAg verwendete Ätz- und Elektropoliturmethode liefert bei CePd_3 keine befriedigenden Resultate. Saubere Oberflächen entstehen erst durch Ätzen in konzentrierter Salpetersäure unter langsamen Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure während des Ätzprozesses.

Nach dem Ätzen zeigen viele Kristallkörper Ätzgruben, wie in Abb. 17 gezeigt. Laue-Aufnahmen zeigen, daß diese Ätzgruben große Kristallite verschiedener Orientierung voneinander trennen. Mit einer Funkenerosionsmaschine werden die größten Kristallite herausgetrennt und als Keime verwendet.

Manche Stücke der Kristallkörper zeigen keine Ätzgruben und sind durchgehend einkristallin. Sie haben einen Durchmesser von typisch 5 mm und eine Länge bis zu 10 mm. Sie werden für die physikalischen Messungen benutzt.

Die rastermikroskopischen Untersuchungen mit der energiedispersiven Mikrosonde ergaben keine Abweichung von der Stöchiometrie innerhalb des Auflösungsvermögens des Systems. Jedoch sind die gewachsenen Kristalle von einer dünnen Cer-Schicht bedeckt. Abb. 18 zeigt eine Mikrosonden-Analyse der gewachsenen Kristallfläche und eines Stückes aus dem inneren Kristall. Aus der Eindringtiefe von 25 keV Elektronen läßt sich die Dicke der Cer-Bedeckung zu ca. 2 μm abschätzen.

Da CePd_3 an Luft stabil ist, deutet dies darauf hin, daß die Bedeckung nur bei hohen Temperaturen stattfindet. Aus diesem Grund ist Vorsicht geboten bei wiederholten Temperprozessen, da sich abschätzen läßt, daß bei einem Kristall von 5 mm Durchmesser eine Bedeckung von 2 μm zu einer Stöchiometrieänderung von ca. 1000 ppm führt.

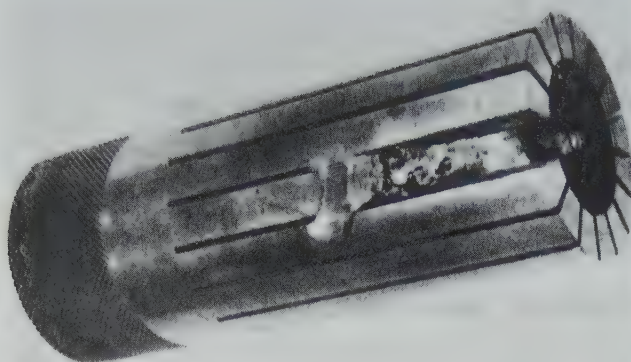


Abb. 16 ZERSTÖRTER KALTSCHMELZTIEGEL

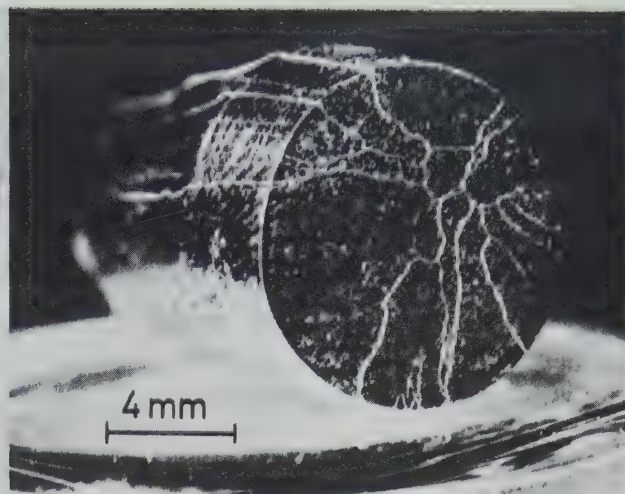


Abb. 17 ÄTZGRUBEN IN CePd_3

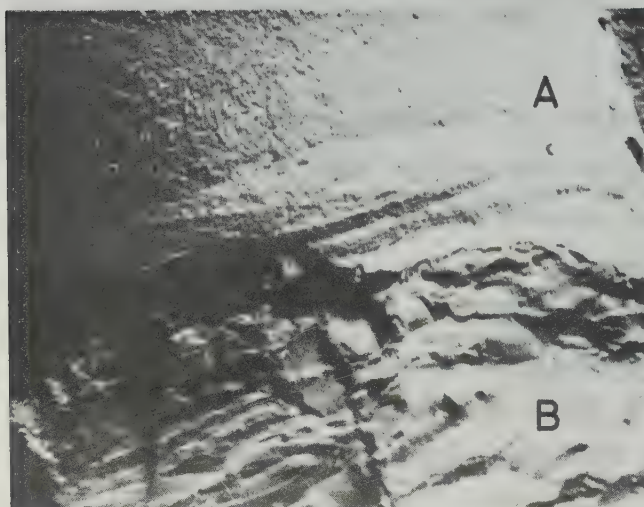
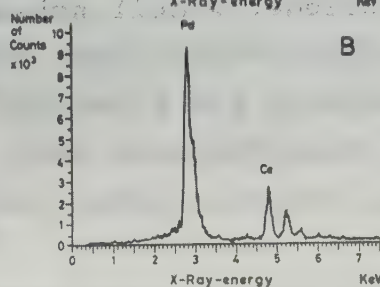
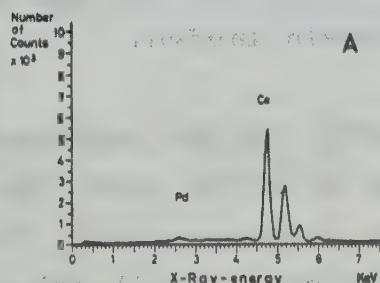


Abb. 18 MIKROSONDENANALYSE VON CePd_3 A) GEWACHSENE OBERFLÄCHE



B) KRISTALLINNERES

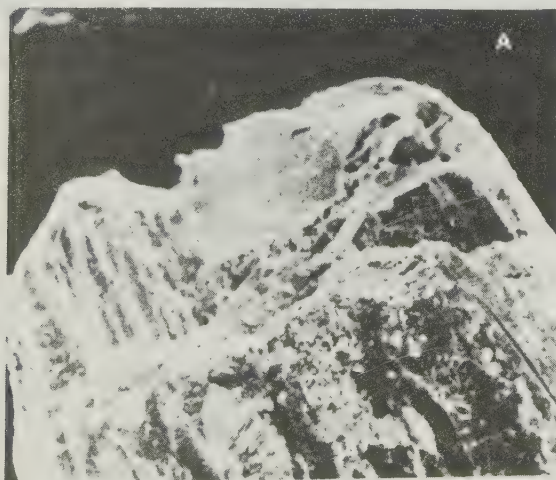
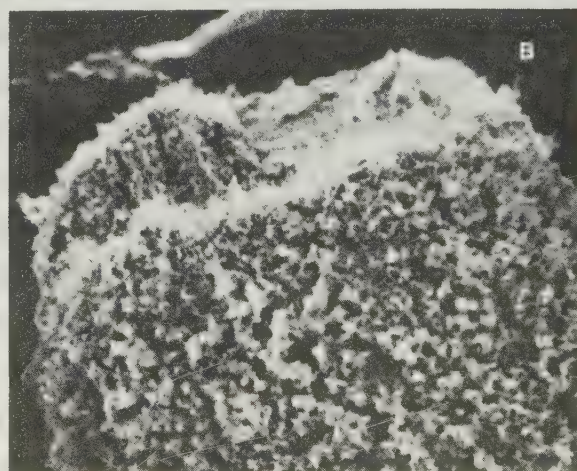


Abb. 20 WACHSTUM VON SN-WHISKERN BEI CeSn_3 ; CeSn_3 -KRISTALL



A) ELEKTROPOLIERT B) NACH DREI TAGEN IM VAKUUM

2.6.5 CeSn_3

CeSn_3 , ähnlich wie CePd_3 , gilt als valenzfluktuierendes Material (18). Die Meßergebnisse verschiedener Autoren an Einkristallen zu Leitfähigkeit und Phononendispersion zeigen zum Teil erhebliche Unterschiede (19, 20), so daß an sauberen Einkristallen neue Informationen gewonnen werden können.

Wie CePd_3 kann CeSn_3 wegen der hohen Reaktionswärme nicht nach dem Schwebeschmelzverfahren zusammengeschmolzen werden. Außerdem würde hierbei das Zinn in die Schlitze des Kaltschmelztiegels laufen.

Es wird wie CePd_3 in der Argon-Arc-Anlage vorreagiert. Weiterhin gelingt es nicht trotz Optimierung aller zur Verfügung stehenden Parameter CeSn_3 über einen längeren Zeitraum im Kaltschmelztiegel stabil schweben zu lassen. Deswegen werden CeSn_3 Einkristalle nach der herkömmlichen Czochralski-Technik aus einem Wolframtiegel gezogen. Wie sich aus dem Phasendiagramm Abb. 19 (21) entnehmen läßt, schmilzt CeSn_3 kongruent mit einem Schmelzpunkt von 1162°C .

Zu Beginn des Züchtungsverfahrens schwimmen auf der Schmelze Ausscheidungen auf, die sich mit der Mikrosonde nicht als Fremdverunreinigungen nachweisen lassen. Sie verschwinden wieder, wenn man die Schmelze auf über 1400°C erhitzt. Aus dem Phasendiagramm (Abb. 19) ist ersichtlich, daß es sich hierbei um Ce_2Sn handelt, das bei 1400°C schmilzt und sich in der Schmelze löst. Dabei wird es so mit der Schmelze durchmischt, daß es bei anschließendem Abkühlen nicht wieder ausfällt. Als Keime finden dünne Wolframstäbe ($\varnothing 1 \text{ mm}$) und später vororientierte CeSn_3 -Einkristallstücke Verwendung. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt $3\text{--}5 \text{ mm/h}$, die Tiegelrotation ca. 30 rpm .

CeSn_3 ist an Vakuum und in Luft nicht stabil und zerfällt innerhalb weniger Monate zu bröseligen Resten. Als beste Aufbewahrungsmöglichkeit hat sich ein verschließbares Gefäß mit Trockenmitteln bewährt.

Die Mikroanalyse ergibt im Kristallmaterial keine Ausscheidungen von Wolfram oder Fremdphasen. Bei Verwendung von Tantaltiegeln läßt sich Tantal im Kristall bis zu ca. 10 % nachweisen. Dies liegt an einer eutektischen Reaktion von Ta und Sn zu TaSn_3 ab ca. 1200°C (21).

Das Restwiderstandsverhältnis $\rho_{300} - \rho_{4.2} / \rho_{4.2}$ der gezogenen Kristalle liegt bei 200.

Tab. 5 Züchtungsparameter

	Vorreaktion	Cz-Züchtung	Ar-Atmosphäre (bar)	Ziehgeschw. (mm/h)	HF-Leist. (kW)	Einwaage (g)
LaAg	KSchT	KSchT	3 - 5	2 - 3	4 - 6	20 - 40
LaAgIn	KSchT + Lb	KSchT	3 - 5	2 - 3	4 - 6	20 - 40
LaREAg	KSchT	KSchT	3 - 5	2 - 3	4 - 6	20 - 40
CeAg	KSchT	KSchT	3 - 5	2 - 3	3 - 5	15 - 30
CePd ₃	Lb	KSchT	3	1 - 2	10 - 15	80 - 100
CeSn ₃	Lb	V-Tiegel	5	2 - 5	6 - 8	100

KSchT = Kaltschmelztiegel; Lb = Lichtbogenverfahren in Argonatmosphäre; Cz = Czochralski

Tab. 6 Ätzen und Polieren

	Ätzen		Elektropolieren	
	Ansatz	Ergebnis	Ansatz	Ergebnis
LaAg LaAgIn LaREAg	1 vol% HNO ₃ in Äthanol abs. 5 - 15 min.	homogene, matte, metallische Ober- flächen	2 vol% HClO ₄ in Methanol abs. bei -70°C. U = 60 - 75V I = 200 - 400 mA 10 - 20 min	homogene, spiegelnde metallische Oberflächen, zum Röntgen geeignet
CePd ₃	konz. HNO ₃ unter Zu- gabe von konz. HCl, zunächst langsames Ätzen, plötzlich rasche Reaktion	spiegelnde Ober- flächen, Kristal- lite erkennbar, zum Röntgen geeig- net		
CeSn ₃	5 vol% Königswasser in Methanol, 1 - 3 min.	matte, metallische Oberflächen, Krist- allite erkennbar	1 vol% HClO ₄ in Methanol abs. bei -70°C. U = 60 - 75V I = 300 - 400 mA 5 - 15 min	homogene, spiegelnde metallische Oberflächen, zum Röntgen geeignet

3. Elastische Eigenschaften und strukturelle Phasenübergänge

In dem zweiten Teil dieser Arbeit sollen die elastischen Eigenschaften der beschriebenen intermetallischen Verbindungen in der Nähe von strukturellen Phasenübergängen untersucht und diskutiert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften vieler Festkörper gleicht sich. Die Erfahrung zeigt, daß durch Abkühlen ein Festkörper immer härter wird. Man findet einen nahezu linearen Anstieg der elastischen Konstanten mit sinkender Temperatur, um dann in der Nähe von OK in einen konstanten Bereich überzugehen. Dieses Verhalten wird als normal bezeichnet.

Besonders interessant sind nun solche Materialien, bei denen eine elastische Konstante für abnehmende Temperatur absinkt, die sich als anomal verhalten. Ist das "Weich werden" der elastischen Mode genügend ausgeprägt, kann sich ein struktureller Phasenübergang ergeben. Über die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten können dann Rückschlüsse auf die Art des Phasenübergangs gezogen werden.

Ein Phasenübergang läßt sich durch seinen Ordnungsparameter Q charakterisieren. Besonders bei strukturellen Phasenübergängen existiert immer eine irgendwie geartete Kopplung zwischen dem Ordnungsparameter und einer Verzerrung im Kristall (22). Dies wird besonders deutlich im Auftreten einer spontanen Verzerrung bei dem Phasenübergang. Die Antwort des Kristalls auf diese Kopplung findet man in der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten. Meist führt die Kopplung zu einem Absinken der elastischen Konstanten, bis die Atome am Phasenübergang keine rücktreibende Kraft mehr erfahren und neue Gleichgewichtslagen einnehmen.

In günstigen Fällen ist die Kopplung zwischen Ordnungsparameter und Verzerrung bilinear (40), das heißt die innere Energie F_{int} der Kopplung läßt sich schreiben als $F_{int} = g \cdot e \cdot Q$ mit g = Kopplungskonstante und e = Verzerrung. In diesem Fall sind die auftretenden Kräfte der Verzerrung direkt proportional und es treten keine weiteren Kräfte auf. Die ordnende Größe kann der Verzerrung, z.B. einer Schallwelle im Kristall, im allgemeinen frei folgen. Die elastischen Eigenschaften geben damit direkt die Ordnungsparametersuszeptibilität wieder.

Auch anharmonische Beiträge können das Temperaturverhalten der elastischen Konstanten beeinflussen. So kann z.B. der Ordnungsparameter fluktuieren mit $\delta Q_i = Q_i(t) - \langle Q \rangle$. Es existiert dann ein ganzes Spektrum von Fluktuationen $\delta Q_i(q)$ mit verschiedenen Wellenvektoren q , die alle zur inneren Energiedichte F_{int} beitragen. Zur theoretischen Beschreibung muß man aus $F_{int} = \sum B_{ij}^m e_{ij} Q_n Q_m$ die elastischen Konstanten berechnen, wobei komplizierte k-Raum Integrale auftreten.

Es ist leicht einzusehen, daß Kristallfeldeffekte einen Beitrag zur elastischen Konstante geben (23). Das Kristallfeldpotential und die Austauschwechselwirkung für einmagnetisches Ion im Kristallgitter hängt stark von den Abständen zu den Nachbarionen ab. Eine kleine Veränderung dieser Abstände führt unmittelbar zu einer Veränderung der Parameter im Kristallfeldhamiltonian. So führt z.B. eine Schallwelle zu einer Modulation der Austauschwechselwirkung des Kristallfeldes, die ihrerseits wieder auf die Schallwelle zurückwirkt. Diese magnetoelastische Wechselwirkung kann störungstheoretisch berücksichtigt werden.

Diese Beispiele zeigen, daß eine Fülle von Informationen in der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten enthalten sind, die relativ unkompliziert einer experimentellen Bestimmung zugänglich sind.

Für die theoretische Beschreibung einer Wechselwirkung zwischen Schallwelle und Kristall benutzt man am besten solche Kombinationen der elastischen Konstanten, die der Symmetrie des Kristalls angepaßt sind, das heißt sie bilden eine Basis für irreduzible Darstellungen der Raumgruppe des Kristalls.

Tabelle 8 zeigt die für kubische Symmetrie symmetrieangepaßten Verzerrungen und elastischen Moden mit der zugehörigen Darstellung von O_h . In Abb. 21 sind dieser Verzerrungen dargestellt.

Tab. 8 Symmetrieangepaßte elastische Konstanten nach Ref (40)

Symmetrieverzerrung	Elastische Konstante	Darstellung von O_h
$e_B = e_1 + e_2 + e_3$	$c_B = 1/3(c_{11} + 2c_{12})$	A_{1g}, Γ_1^+
$\left. \begin{aligned} e_{e1} &= e_1 - e_2 \\ e_{e2} &= (2e_3 - e_1 - e_2) / 3 \end{aligned} \right\}$	$c_e = 1/2(c_{11} - c_{12})$	E_g, Γ_3^+
$e_t = \begin{cases} e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{cases}$	$c_t = c_{44}$	T_{2g}, Γ_5^+

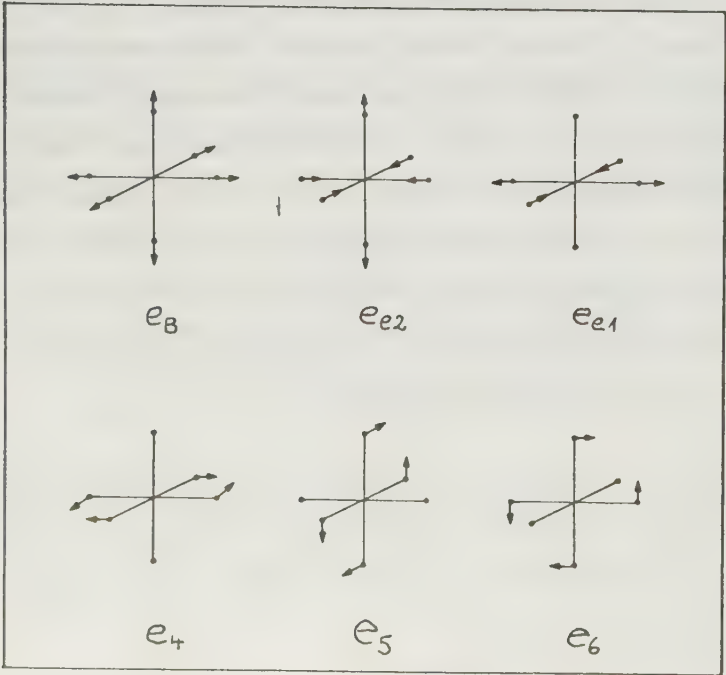


Abb. 21 Symmetrieverzerrungen in kubischen Kristallen nach Ref (23)

3.1. Experimentelle Methoden

Zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur wird ein Superheterodynssystem mit einem Phasenvergleichsverfahren verwenden (24). Abb. 22 zeigt das Schaltbild dieses Systems.

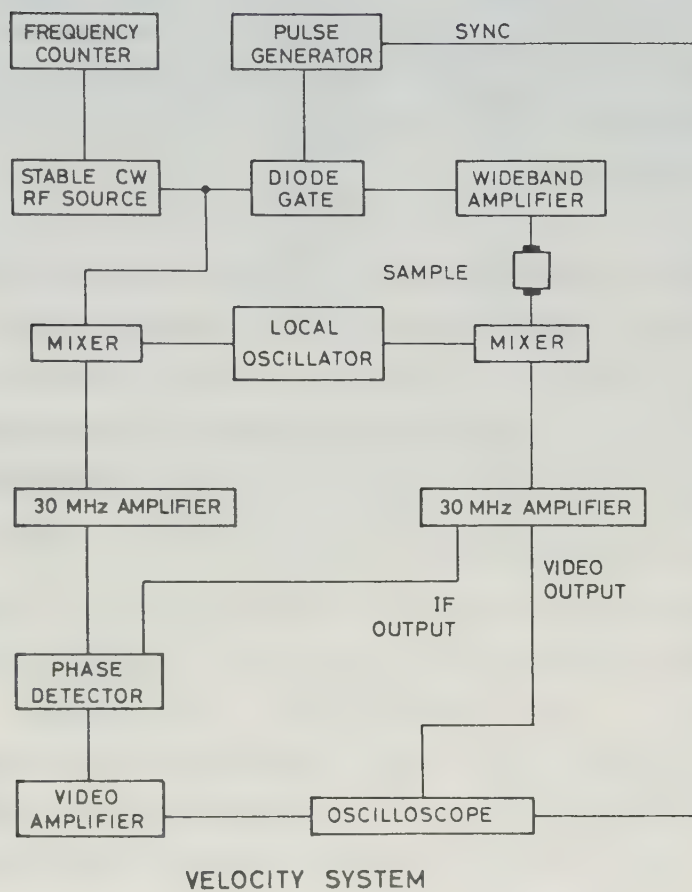


Abb. 22 Schaltbild des Ultraschallsystems

Ein im Megahertzbereich durchstimmbarer Sender erzeugt mit einem Diodenschalter kurze Spannungsimpulse, die verstärkt werden und über ein piezoelektrisches Quarzplättchen

(Transducer) in der Probe Schallwellen anregen. Die Schallwellen und ihre Echos werden auf der gegenüberliegenden Seite der Probe mit einem zweiten Quarztransducer detektiert, verstärkt und auf einem Oszillographenschirm verfolgt. Aus dem zeitlichen Abstand der Echos zusammen mit der Probenlänge läßt sich die Schallgeschwindigkeit ermitteln. Zusätzlich zu den akustischen Echos wird die Phase des Echsignals mit der Phase des Sendersignals verglichen und auf eine vorgegebene Phasenlage eingestellt. Bei einer Änderung der Laufzeit des Signals in der Probe ergibt sich eine veränderte Phasenbeziehung. Durch eine Veränderung der Sendefrequenz kann jedoch die ursprünglich vorgegebene Phasenlage wieder hergestellt werden. Die sich dabei ergebende relative Frequenzänderung $\Delta f/f$ ist gleich der relativen Geschwindigkeitsänderung $\Delta v/v$.

Die Genauigkeit bei der Bestimmung der absoluten Schallgeschwindigkeit liegt bei etwa 2%. Dies ist bedingt durch die Verbreiterung der Echozüge mit fortschreitender Laufzeit und die Ungenauigkeit der Zeitbestimmung durch die Oszillographenablesung. Zur Vermeidung von Nichtlinearitäten der Zeitablenkung im Oszillographen wird die jeweilige zeitliche Lage der Echos mit einem Zeitmarkengenerator verglichen und kalibriert. Relative Schallgeschwindigkeitsänderungen lassen sich je nach Echoqualität mit einer Auflösung von 1 in 10^5 bis 1 in 10^6 detektieren. Die Ultraschalldämpfung in der Probe läßt sich entweder direkt durch Bestimmung der Echohöhe auf dem Oszillographenschirm oder unter Verwendung eines nachgeschalteten Box-Car-Integrators verfolgen.

Die Temperaturbestimmung erfolgt im Temperaturbereich von 500K bis etwa 30K mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement und von 30K bis ca. 2K mit einem Germanium-Widerstand. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt bei Verwendung des Thermoelements etwa 1K, bei Verwendung des Germanium-Widerstands ca. 0,1K.

Tab. 9 zeigt die für den Bond der Ultraschalltransducer verwendeten Materialien.

Tab. 9 Verwendete Bondmaterialien

	500-300K	300-100K	100K
LaAg	D.C. 806	Nonaq	Nonaq
CeAg		Nonaq	Nonaq
LaAgIn	D.C. 806	Nonaq	Nonaq
LaCeAg		Nonaq	Nonaq
LaPrAg		Nonaq	Nonaq
LaTmAg		Nonaq	RTV
LaSmAg		Nonaq	RTV
CeSn ₃		Nonaq	RTV
CePd ₃		Nonaq	RTV

D.C. 806 Rubber Cement (Dow Corning)

Nonaq Stopcock Grease (Fischer Scientific Co.)

RTV Silicone Rubber (General Electric Co.)

3.2 Die elastischen Konstanten

Aufgrund ihrer hohen Symmetrie gibt es in kubischen Systemen, wie sie hier untersucht werden, nur drei unabhängige elastische Konstanten. Es sind c_{11} , c_{12} und c_{44} . Die gemessenen elastischen Moden sind Linearkombinationen dieser drei Konstanten.

Die wirksamen elastischen Konstanten für je drei elastische Wellen in die drei Hauptausbreitungsrichtungen eines kubischen Kristalls zeigt Abb. 23. Man erkennt, daß die beiden transversalen Moden bei einer Propagation in (100)- und

(111)-Richtung entartet sind. Deswegen werden zunächst die Schallgeschwindigkeiten für die drei unabhängigen elastischen Moden in (110)-Richtung bestimmt. Aus der Schallgeschwindigkeit gewinnt man die entsprechende elastische Konstante nach der Gleichung

$$C_{ij} = \rho v_{ij}^2$$

mit ρ = Dichte.

Die Messung der Schallgeschwindigkeit in der kristallographischen (110)-Richtung bringt den Vorteil, mit einer einzigen Kristallorientierung sämtliche Konstanten bestimmen zu können. Zusätzlich werden die zwei unabhängigen Schallgeschwindigkeiten in (100)-Richtung gemessen, um die Konsistenz der Messergebnisse zu überprüfen.

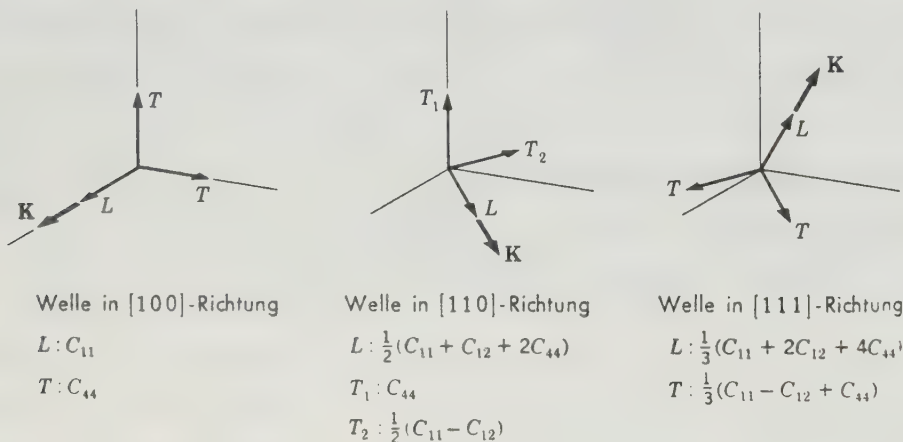


Abb. 23 Die wirksamen elastischen Konstanten für drei elastische Wellen in die Hauptausbreitungsrichtungen des kubischen Kristalls, nach Ref.(25)

3.3 Das System LaAgIn

LaAg ist kubisch und kristallisiert in der CsCl-Struktur. Reines LaAg zeigt keinen strukturellen Phasenübergang. Es ist bekannt (26), daß eine Substitution des Silbers durch Indium die Struktur von LaAg instabil werden läßt und bei

einer Umwandlungstemperatur T_a ein Phasenübergang zu einer tetragonalen Struktur stattfindet. Die Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit der Indium-Substitution wurde durch Leitfähigkeitsmessungen von Ihrig (27) an polykristallinen Proben bestimmt und ist in Abb. 24 wiedergegeben. Die Phasenumwandlung wurde mit einem Band Jahn-Teller Effekt erklärt, hervorgerufen durch eine Entartung der 5d-Bänder, analog zu einem Modell für Al5-Verbindungen (28).

Ein genaueres Studium des Phasenübergangs ist gerade wegen dieser scheinbaren Analogie zu vorher gefundenen Phasenübergängen in Al5-Verbindungen wie Nb_3Sn und V_3Si , Materialien mit einer außergewöhnlich hohen Sprungpunktstemperatur für die Supraleitung, von beträchtlichem Interesse. Durch die Kristallstruktur dieser Al5-Verbindungen ergeben sich quasi-1-dimensionale d-Bänder entlang der 3 kubischen Hauptachsen und damit eine dreifache Entartung dieser Bänder. Die Entartung kann dann über eine Deformationspotentialwechselwirkung zu einem Jahn-Teller Effekt führen. Dabei ergibt sich durch die Minimalisierung der Freien Helmholtzschen Energie eine spontane Verzerrung des Gitters unterhalb einer kritischen Temperatur T_a .

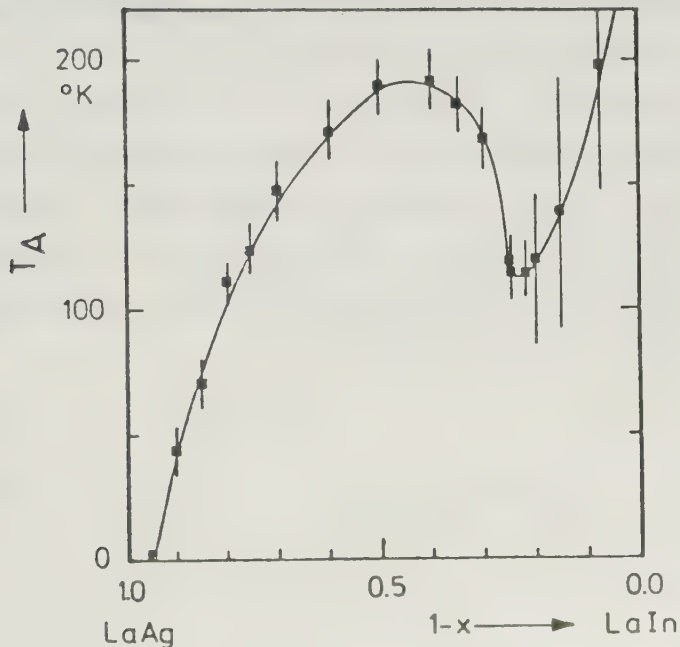


Abb. 24 Phasenübergangstemperatur in $LaAgIn$, Ref.(28)

Zunächst soll die für die A 15-Verbindungen von Labbe und Friedel formulierte Theorie der Deformationspotentialwechselwirkung und ihr Einfluß auf die elastischen Eigenschaften diskutiert werden, danach sollen die Meßergebnisse der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten aufgeführt und zum Schluß eine Deutung des Phasenübergangs gegeben werden.

3.3.1 Deformationspotentialkopplung entarteter d-Bänder an das Gitter (40)

Die Helmholtzsche Freie Energie der d-Elektronen läßt sich schreiben als:

$$F_d = n E_F - K_B T \sum_i^m \int_0^\infty N_i(E) \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{E + W_i - E_F - \omega}{K_B T} \right) \right] dE \quad (3)$$

Die Summation läuft über alle Bänder, deren Anzahl m betragen soll, $N_i(E)$ ist die d-Band Zustandsdichte im i-ten Unterband, n die totale d-Band Zustandsdichte, W_i die Änderung der Energie durch ein Deformationspotential und ω berücksichtigt die Änderung der Fermi-Energie unter dem Einfluß einer Verzerrung.

Spüren die d-Elektronen den Einfluß eines Deformationspotentials U, so wird sich ihre Energie proportional zur entsprechenden Verzerrung des Gitters ändern. Für die 2fach entarteten d-Bänder in LaAg setzen wir für eine tetragonale Verzerrung $e_{e2} = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}$

$$W_1 = -2Ue_{e2} \quad ; \quad W_2 = +2Ue_{e2} \quad (4)$$

Abb. 21 zeigt die tetragonale Verzerrung einer kubischen Struktur der Symmetrie e_{e2} . Es läßt sich zeigen, daß unter einer solchen Verzerrung die Fermi-Energie erhalten bleibt, so daß ω aus Gleichung (3) verschwindet. Um die einer Verzerrung e_{e2} entsprechende elastische Konstante $(c_{11} - c_{12})/2$ zu erhalten, wird die Freie Energie zweimal nach der Symmetrieverzerrung e_{e2} differenziert. Dazu entwickeln wir F_d für kleine Verzerrungen, wie sie im Experiment vorkommen, um $W_i = 0$ und erhalten:

$$F_d = nE_F - 2K_B T \int_0^\infty N(E) \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{E - E_F}{K_B T} \right) \right] dE + \quad (5)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^\infty N(E) \frac{\partial f(E, E_F)}{\partial E} dE \sum_i W_i^2$$

Hier beschreiben die beiden ersten Terme das ungestörte System und der dritte Term die Energieänderung, die dem Einfluß des Deformationspotentials zuzuschreiben ist (F_{int}). Die Funktion $f(E, E_F)$ meint die Fermi-Funktion für die Energiedifferenz $(E - E_F)$. Dieser Ausdruck läßt sich in einfacher Weise nach der Verzerrung e_{e2} differenzieren und man erhält:

$$\frac{\partial^2 F_d}{\partial \epsilon^2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right)_0 + 4U^2 \int_0^\infty N(E) \frac{\partial f(E, E_F)}{\partial E} dE \quad (6)$$

Das Integral in Gln (6) enthält die Ableitung der Fermifunktion, ist also negativ. Daraus resultiert eine Absenkung der elastischen Konstanten, die Größe der Absenkung

wird durch die Zustandsdichte $N(E)$ an der Fermikante bestimmt. Einen temperaturabhängigen Effekt wird man bemerken, wenn die Zustandsdichte mit der Temperatur stark variiert, das heißt die Fermienergie nahe der Bandkante liegt.

Um die Integration durchführen zu können, machen wir folgenden einfachen Ansatz für die Zustandsdichte des entarteten d-Bandes, wie Abb. 25 zeigt:

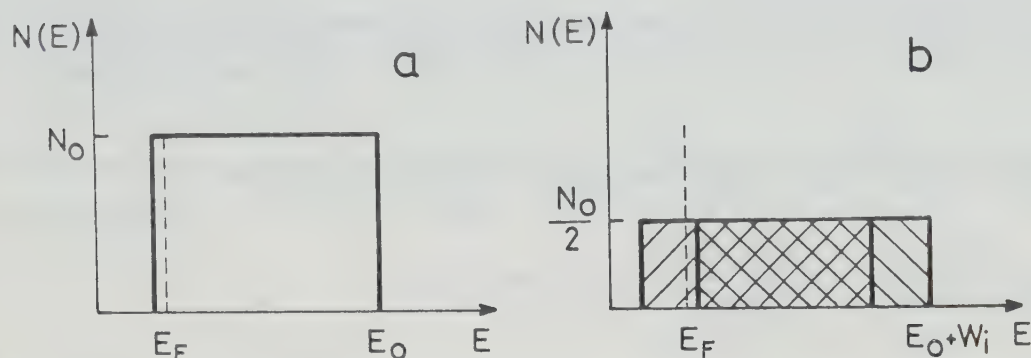


Abb. 25: Zustandsdichte im (a) ungestörten und (b) gestörtem System

Im ungestörten Zustand haben wir zwei entartete kastenförmige Bänder der gesamten Zustandsdichte N_0 . Unter dem Einfluß der Verzerrung spalten diese Bänder in zwei kastenförmige Bänder der Zustandsdichte $N_0/2$ auf, die energetische Verschiebung ergibt sich gerade aus Gln. (4).

Dabei spielt es keine Rolle, ob die Fermienergie an dem unteren oder dem oberen Ende des Bandes liegt, beide Rechnungen ergeben das gleiche Resultat.

Um die temperaturabhängige Lage der Fermienergie zu bestimmen, benutzt man jetzt in üblicher Weise die Erhaltung der d-Elektronen, das heißt

$$N_0 K_B T_0 = N_0 \int_0^{E_0} \frac{dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right)} \quad (7)$$

wobei T_0 die Fermi-Temperatur für $T = 0$ K bedeutet.
Die Integration von Gln (7) liefert:

$$\exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1} \quad (8)$$

Damit ist die Integration von Gln (6) möglich und führt schließlich zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Schermoden $(c_{11} - c_{12})/2$ unter dem Einfluß einer Deformationspotentialwechselwirkung:

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2}\right)_0 - 2 N_0 U^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)\right) \quad (9)$$

3.3.2 Elastische Eigenschaften des Systems

An drei $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ Einkristallen mit $x=1$, $x=0,89$ und $x=0,78$ werden sämtliche elastischen Konstanten bestimmt. Der sich aus den Messungen ergebende Satz der Schallgeschwindigkeit in (110) und (100)-Richtung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in sich konsistent. Abb (26 a-c) zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen elastischen Moden in (110)-Richtung, nämlich c_{44} , $c_{11} - c_{12}$, $c_L = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$ sowie den daraus errechneten Kompressionsmodul $c_B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$ im Temperaturbereich von 300 K bis 4.2 K für die drei verschiedenen Kristalle.

Reines LaAg zeigt für c_L , c_B und c_{44} ein normales Verhalten, während $c_{11} - c_{12}$ von Zimmertemperatur bis flüssiges Helium ein Weichwerden von 17 % aufweist.

Reines LaAg zeigt keinen Phasenübergang. Das Weichwerden einer elastischen Mode anderer d-Band Materialien, die keinen Phasenübergang zeigen, ist zuvor schon für c_{44} z.B. bei Palladium, $\text{Pd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}$, und $\text{Pd}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}$ gefunden worden. Dieses Weichwerden wird als Precursor Effekt erklärt (30), wobei die effektive Kopplung zwischen dem d-Band und der Verzerrung nicht ausreicht, einen Phasenübergang auszulösen.

Die Indium-substituierten LaAg Kristalle zeigen einen Phasenübergang. $\text{InLaAg}_{0.89}\text{In}_{0.11}$ wird $c_{11} - c_{12}$ um 39 % weich zwischen 300 K und dem Umwandlungspunkt bei 42 K und $\text{LaAg}_{0.18}\text{In}_{0.22}$ zeigt ein ausgeprägtes "Softening" von 47 % von 300 K bis zu $T_a = 122$ K. Während für $x=0,89$ die anderen elastischen Moden durchaus normales Verhalten bis auf die Umgebung von T_a zeigen, verhalten sich sämtliche elastischen Moden für $x=0,78$ anders. Dies ist ein erster Anhaltspunkt dafür, daß der Phasenübergang komplizierter ist als das einfache, von Ihrig und Methfessel vorgeschlagene Band Jahn-Teller Modell.

Unterhalb von T_a sind die Ultraschallechos nicht mehr detektierbar. Durch die tetragonale Verzerrung, bei der ja keine der drei äquivalenten Raumrichtungen ausgezeichnet ist, entstehen Domänen, die in allen drei Hauptachsen orientiert sind. An den Domänenwänden treten große Spannungen auf, die die Ultraschallpulse sehr stark dämpfen, so daß die Echos nicht mehr detektiert werden können.

In Abb. (27) sind die entscheidenden, weich werdenden $(c_{11} - c_{12})/2$ Moden der drei Kristalle zusammengestellt, mit einer erweiterten Messung der Temperaturabhängigkeit bis über 450 K. Mit eingezeichnet ist $(c_{11} - c_{12})/2$ von LaCd, das einen Phasenübergang bei 60 K zeigt.

Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Ergebnisse der elastischen Messungen an Gleichung (9) angepaßt.

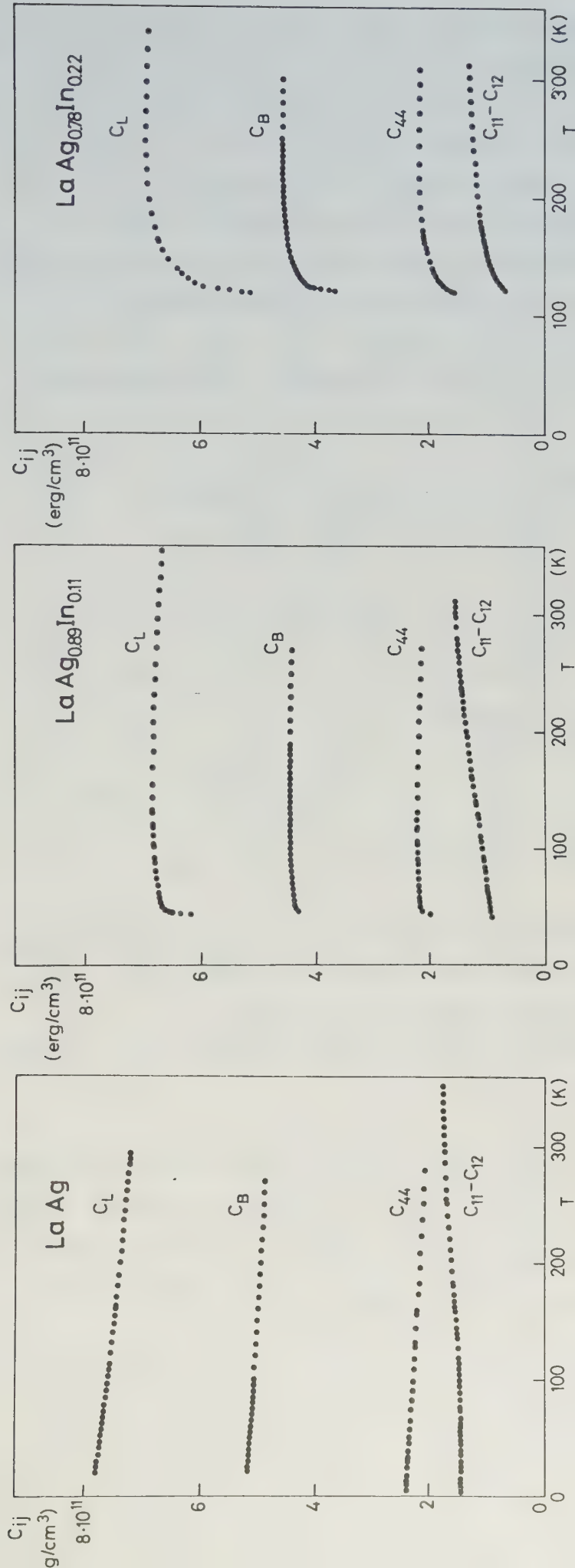


Abb. 26 Temperaturverlauf der elastischen Konstanten
in a) LaAg, b) LaAg_{0.89}In_{0.11} c) LaAg_{0.78}In_{0.22}

Als Anpassungsparameter dienen die Fermitemperatur für $T=0K$ T_0 , die Kopplungskonstante $N_0 U^2$ sowie die Hintergrund-elastische Konstante c_0 . Ein befriedigendes Ergebnis wird nur für reines LaAg erreicht. Der Verlauf der elastischen Konstante kann bei $LaAg_{0.89} In_{0.11}$ für Temperaturen in der Nähe der Phasenumwandlung nur unzureichend und für $LaAg_{0.78} In_{0.22}$ überhaupt nicht durch Gln (9) dargestellt werden. Die Anpaßkurven sind nicht eingezeichnet.

Tab. (10) gibt die errechneten Parameter für die beiden ersten Verbindungen wieder.

Tab. 10 Anpaßparameter für LaAgIn mit reiner Deformationspotentialwechselwirkung

	$2N_0 U^2$ (10^{11} erg/cm ³)	T_0 (K)
LaAg	0.22	320
$LaAg_{0.89} In_{0.11}$	0.31	222

Aus diesen Werten ist zunächst zu ersehen, daß

- reines LaAg nur dann ein vollständiges Weichwerden der elastischen Mode und damit einen Phasenübergang, ausgelöst durch einen Band Jahn-Teller Effekt, erleiden würde, wenn die Kopplungskonstante $N_0 U^2$ um einen Faktor 2.65 größer wäre.
- in $LaAg_{0.89} In_{0.11}$ kann die Deformationspotentialkopplung das Auftreten des Phasenübergangs nicht erklären. Das Weichwerden der Mode ist nicht ausgeprägt genug, für einen Band Jahn-Teller Effekt müßte die Kopplungskonstante um den Faktor 1.76 größer sein.

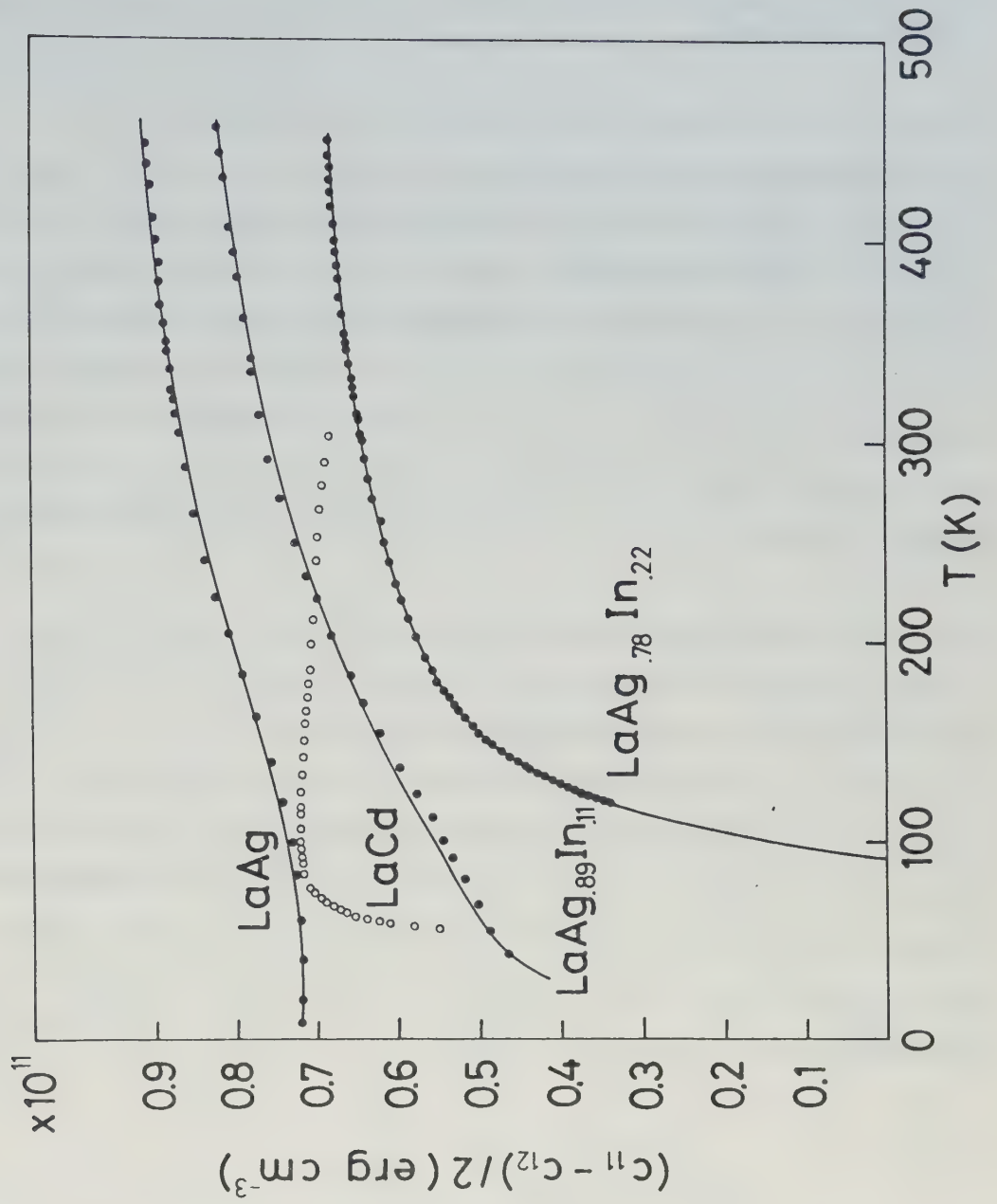


Abb. 27 $(c_{11} - c_{12})/2$ von LaAgIn. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gln. 11

- c) das elastische Verhalten von $\text{LaAg}_{0.78}\text{In}_{0.22}$ lässt sich durch eine Deformationpotentialwechselwirkung überhaupt nicht erklären.
- d) LaCd , für das man einen ähnlichen Mechanismus des Phasenübergangs wie für LaAgIn vermuten könnte, zeigt keinerlei Weichwerden der elastischen Mode bis in die Nähe des Phasenübergangs. Dies zeigt, daß bei dieser Substanz der besprochene d-Band-Effekt für den Phasenübergang nicht verantwortlich ist. Leider sind Neutronenmessungen an LaCd wegen der hohen Absorption des Cadmiums an diesem System nicht aussichtsreich, so daß der wahre Grund für diesen Phasenübergang noch nicht geklärt werden konnte.

Um die Struktur der Tieftemperaturphase und den Mechanismus des Phasenübergangs in LaAgIn besser zu verstehen, werden an diesem System elastische (31) und inelastische (32) Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Die elastischen Neutronenmessungen zeigen, daß zumindest bei niedrigen Indiumkonzentrationen ($x \geq 0,89$) die Phasenumwandlung zu einer tetragonalen Struktur D_{4h}^{17} mit einer in zwei Raumrichtungen verdoppelten Elementarzelle stattfindet. Abb. 28 zeigt die sich dabei ergebende Auslenkung der einzelnen Atome.

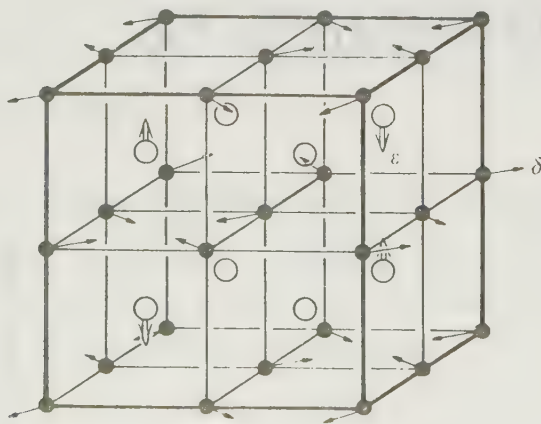


Abb. 28 Auslenkung der Atome beim Phasenübergang in LaAgIn ; offener Kreis: La, volle Kreise ($\text{Ag}_x\text{In}_{1-x}$), nach Ref (31).

Bei höheren Indiumkonzentrationen führt möglicherweise der Phasenübergang zu einer orthorombischen Struktur. Um dies zu klären, reichte das Auflösungsvermögen des Neutronendiffraktometers nicht aus.

Abb. 29 zeigt die mit inelastischer Neutronenstreuung ausgemessene Phononendispersion für LaAg und den T_2 A-Zweig von $\text{LaAg}_{0.78}\text{In}_{0.22}$. Deutlich ist das Weichwerden des Zonenrandphonons am M-Punkt mit abnehmender Temperatur zu erkennen.

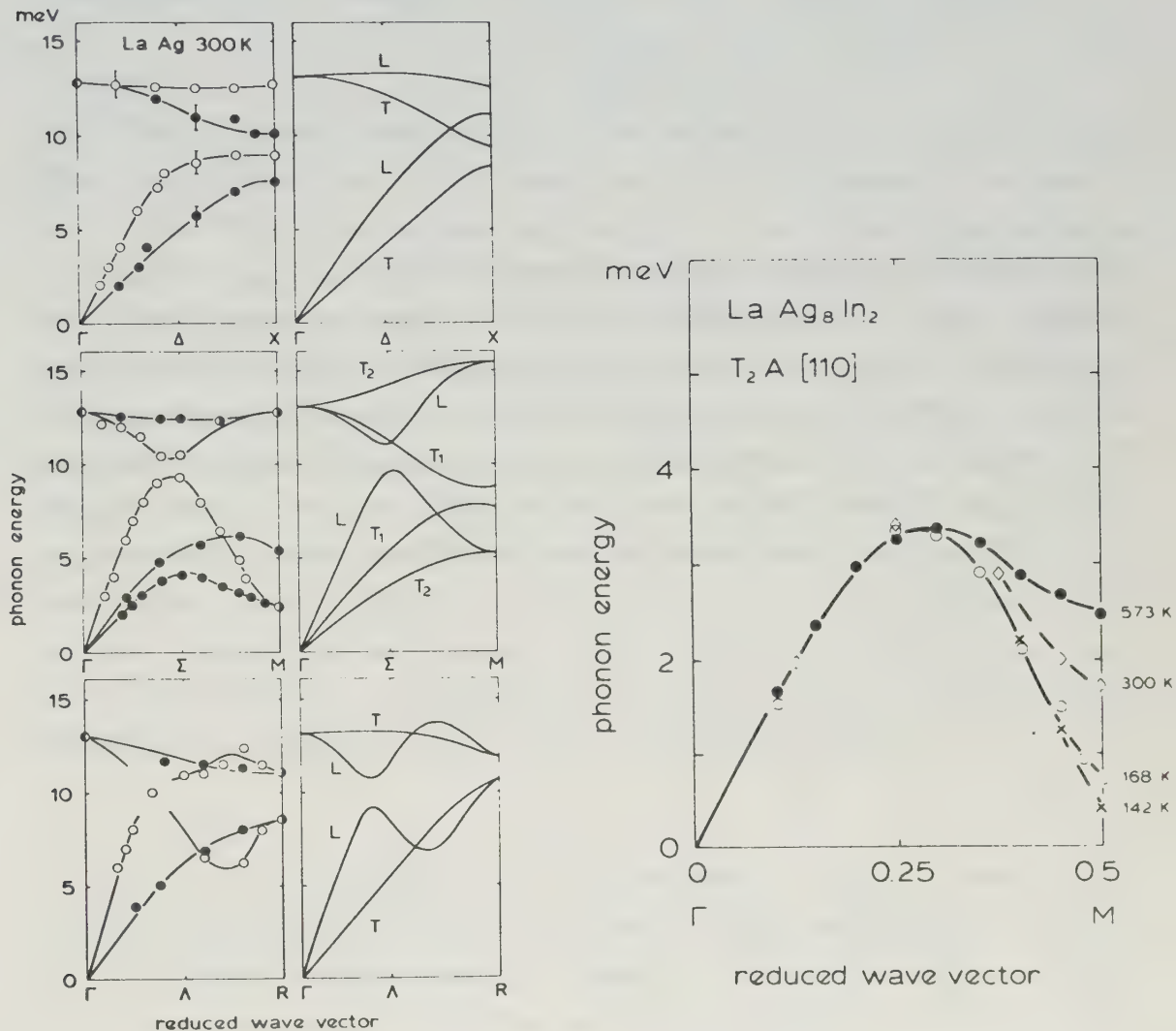


Abb. 29 Phononendispersion von LaAgIn
a) LaAg bei 300 K b) T_2 A-Zweig von $\text{LaAg}_{0.78}\text{In}_{0.22}$
nach Ref. (32)

Dieses "Softening" ist wesentlich ausgeprägter als das Weichwerden der elastischen $c_{11} - c_{12}$ Mode, so daß dieses $k \neq 0$ Phonon den Phasenübergang auslöst. Zusätzlich koppelt dieses Phonon jedoch auch anharmonisch zu den $k = 0$ Phononen und erzeugt auf diese Weise das Weichwerden der $c_{11} - c_{12}$ Mode.

Eine theoretische Beschreibung dieser anharmonischen Wechselwirkung steht zur Zeit wegen der Komplexizität der Rechnung noch aus. Deswegen wurde ein anderer Weg beschritten. Durch eine empirisch gefundene Anpassungsgleichung der Form

$$C = C_0 - \frac{A}{(T - T_b)} \quad (10)$$

läßt sich die Temperaturabhängigkeit der $c_{11} - c_{12}$ Mode in $\text{LaAg}_{0.78} \text{In}_{0.22}$, die schon von ihrer äußeren Form stark von den beiden anderen Materialien abweicht, ausgezeichnet anpassen. Deswegen wird die im vorigen Kapitel angegebene Gleichung (9) für eine reine Deformationspotentialwechselwirkung um diesen Term, der aus einer anharmonischen Wechselwirkung mit Zonenrandphononen herrührt, erweitert und lautet jetzt:

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right)_0 - 2N_0 U^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \right) - \frac{A}{T - T_b} \quad (11)$$

Mit dieser Gleichung werden die drei Meßkurven von LaAgIn in Abb. (27) angepasst. Dabei läßt sich LaAg durch eine reine Deformationspotentialwechselwirkung beschreiben, $\text{LaAg}_{0.78} \text{In}_{0.22}$ zeigt eine reine anharmonische Wechselwirkung mit den weichwerdenden Zonenrandphononen und $\text{LaAg}_{0.89} \text{In}_{0.11}$ zeigt eine Mischung aus beiden Mechanismen.

Die für die durchgezogenen Anpassungskurven verwendeten Parameter sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11 Anpaßparameter für LaAgIn nach Gln. 11

	C_O [erg/cm ³] $\times 10^{11}$	T_O [K]	$2N_O U^2$ [erg/cm ³] $\times 10^{11}$	A [ergK/cm ³] $\times 10^{11}$	T_b [K]
LaAg	1.09	285	0.375	0	-
LaAg _{.89} In _{.11}	1.01	222	0.49	1.78	14.2
LaAg _{.78} In _{.22}	0.744	-	-	24.64	58.4

Als ein weiterer Punkt wurde die Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in LaAg bei 4.2 K gemessen. In Abb. (30) sind die Ergebnisse dargestellt. Zwei Beiträge spielen bei der Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Zum einen erwartet man für Systeme mit hohen Zustandsdichten an der Fermikante eine Zeemann-Aufspaltung im Magnetfeld, die einen Effekt auf die Schallgeschwindigkeit bewirkt, zum anderen ändert sich die Schallgeschwindigkeit durch die Lorentzkraft auf die Ladungsträger im Magnetfeld, die an die Schallwelle ankoppeln. Der letzte Effekt heißt Alpher-Rubin Mechanismus (33) und ist aufgrund der Lorentzkraft stark von dem Winkel zwischen Magnetfeld und k-Vektor der Schallwelle abhängig. Der Alpher-Rubin Effekt wird beschrieben durch (33):

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_t = \frac{B^2 \cos^2 \theta}{8\pi S v_t^2 (1+\beta^2)} \quad \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_L = \frac{B^2 \sin^2 \theta}{8\pi S v_L^2 (1+\beta^2)} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{c^2 k^2}{4\pi \sigma \omega}$$

Hierbei meint θ den Winkel zwischen Magnetfeld und Phononenwellenvektor, v_t bzw. v_l die Schallgeschwindigkeit für transversale bzw. longitudinale Polarisation, ρ die Dichte und σ die elektrische Leitfähigkeit ($\sim 10^6 (\Omega \text{cm})^{-1}$ [4.2K])

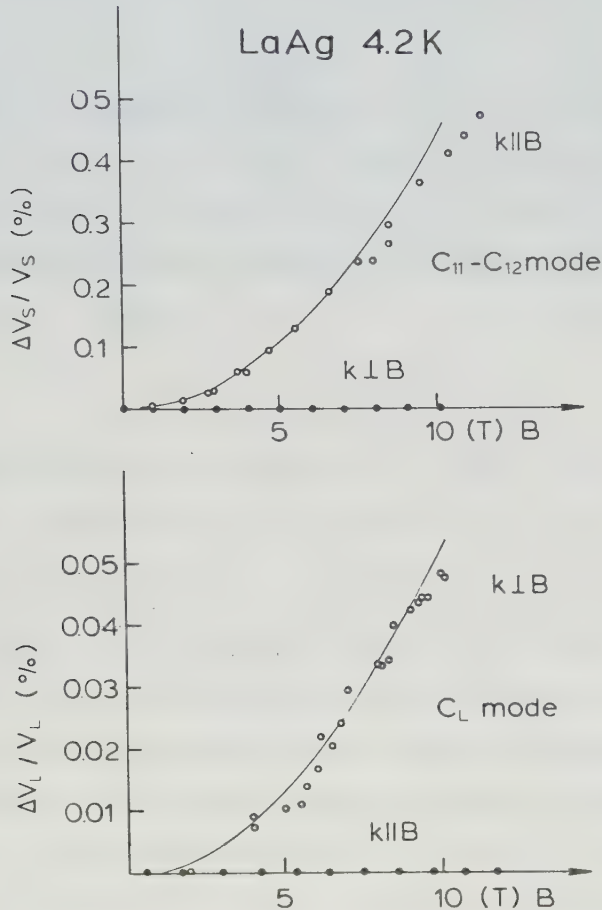


Abb. 30 Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in LaAg

Die in Abb. 30 dargestellte durchgezogene Kurve ist nach Gln (12) ohne Anpassungsparameter gerechnet. Das bedeutet, daß die Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in LaAg einzig auf den Alpher-Rubin Effekt zurückgeführt werden kann und nicht durch hohe Zustandsdichten an der Fermikante erklärt wird.

Anders ist es bei den A15-Verbindungen, wo der Alpher-Rubin Effekt nur einen kleinen Teil der Magnetfeldabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit erklärt. Für Nb_3Sn wurde z.B. bei 63 K ein $(\Delta v/v)_5 = 0.3 \%$ für 15 T gemessen (34). Der nach Gleichung (12) errechnete Alpher-Rubin Effekt ergibt nur 0.01 %. Für V_3Si bei 12 K wurde ein $(\Delta v/v)_5 = 2.5 \%$ bestimmt (35), die Rechnung ergibt 0.1 %. So erklärt dieser Mechanismus bei den A 15-Verbindungen nur ca. 3 %, bei LaAg jedoch den gesamten gemessenen Effekt. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten ist auf die unterschiedliche Stärke des Elektron-Phonon Kopplungsparameters $N_0 U^2$ und auf die unterschiedliche Fermitemperatur T_0 zurückzuführen.

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Durch alle diese Meßergebnisse ist nun ein konsistentes Bild des strukturellen Phasenübergangs im System LaAgIn möglich. Das ursprünglich vorgeschlagene Bild (28) des Phasenübergangs, ein Band Jahn-Teller Effekt aufgrund einer Deformationpotentialwechselwirkung mit einer hohen Zustandsdichte an der Fermikante der entarteten 5d-Bänder in Analogie zu den A 15-Verbindungen, ist mit den hier vorgestellten Meßergebnissen nicht konsistent.

Wohl ist als Precursor Effekt ein Weichwerden der elastischen $(c_{11} - c_{12})/2$ Mode sogar bei reinem LaAg , das keinen Phasenübergang zeigt, zu erkennen, und durch eine Deformationpotentialwechselwirkung zu beschreiben, jedoch ist die dazugehörige Kopplungskonstante zu schwach, um den Phasenübergang auszulösen. Ein Vergleich der elektronischen spezifischen Wärme bestätigt dies. Es ergibt sich ein niedrigerer Wert für die Zustandsdichte des LaAgIn -Systems ($\gamma = 10 \pm 1 \text{ mJ/K}^2\text{Mol}$) als für die A 15 Verbindungen gefunden wurde (36).

Durch weiteres Zulegieren von Indium ändert sich das Aussehen der Temperaturabhängigkeit der elastischen Mode deutlich und ist mit einem Deformationspotential nicht mehr zu beschreiben. Hier dominiert eine anharmonische Wechselwirkung zu weich werdenden M-Punkt Phononen. Diese sind für die strukturelle Instabilität verantwortlich und lösen den Phasenübergang aus.

Weiterhin zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der elastischen Konstanten, daß hohe Zustandsdichten über eine Zeemanaufspaltung nicht an dem Prozeß beteiligt sind, anders als man es für einen Jahn-Teller Effekt erwarten würde und wie es in den A 15 Verbindungen auch gefunden wurde (34, 35). Wegen der hohen Fermitemperatur in LaAg wäre der zu erwartende Effekt auch Größenordnungen kleiner als die gefundenen 0,5 % für $(c_{11} - c_{12})/2$ bei 4.2 K und 10 T.

Eine ungelöste Frage bleibt jedoch weiterhin, was der auslösende Mechanismus für das Weichwerden der Zonenrandphononen ist. Zumindest kann ein 4-Parameter Born-von Karman Modell die Phononendispersion gerade am Zonenrand, wobei die errechneten Phononfrequenzen systematisch höher liegen als die gemessenen, nicht befriedigend beschreiben (32).

Unklar ist weiterhin, ob man die Elektron-Phonon Kopplung expliziert zur Bestimmung der harmonischen und anharmonischen Anteile der Kräfte und Verzerrungen in LaAgIn berücksichtigen muß. Zunächst kann man jedoch folgenden einfachen Ansatz machen (32):

Indium besitzt gegenüber Silber eine höhere Masse und einen größeren Ionenradius. Ersetzt man also Silber durch Indium, erniedrigt sich das Quadrat der harmonischen M-Punkt Frequenz ω_n^2 . Wird die Indium Konzentration genügend hoch ($x < 0.95$), ergeben sich negative Werte und ein Phasenübergang findet statt.

Der harmonische Beitrag ist also $\omega_h^2 = -aT_0$. Nimmt man an, daß die anharmonische Selbstenergie für Temperaturen über T_0 gegeben ist durch: $K = aT$, so berechnet sich das Quadrat der Softmode-Energie nach $\omega_s^2 = \omega_h^2 + K = a(T - T_0)$. Dieses Curie-Weiss Verhalten wird im Experiment beobachtet, Abb. 31.

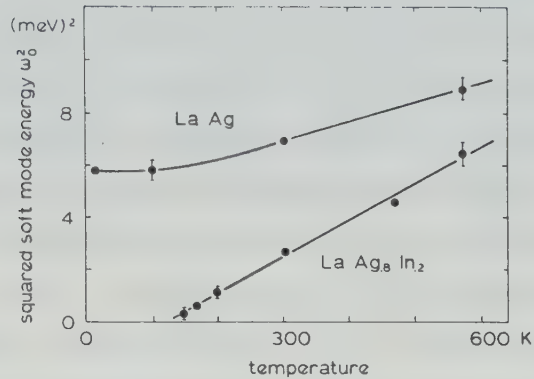


Abb. 31 ω_s^2 als Funktion der Temperatur

Wirkliche Klarheit schafft hier erst die genaue Kenntnis der Elektronenstruktur in LaAg und LaAgIn. Jüngste Messungen haben gezeigt, daß zumindest in den LaAg-Kristallen eine Beobachtung der Fermi-Flächen durch den Shubnikov-de Haas Effekt möglich ist. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit theoretischen Bandstrukturechnungen sollte die Situation in LaAgIn endgültig klären können (63).

3.4.1 Kristallfeldeffekte bei Ionen der Seltenen Erden

Seltene Erden besitzen eine Fülle von interessanten und erstaunlichen Eigenschaften, die sich durch ihren atomaren Aufbau erklären lassen. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie eine teilweise gefüllte 4f-Schale besitzen, die in den allermeisten Fällen tief im Inneren des Atoms liegt. Sie kommen in Festkörpern meist im dreiwertigen Zustand vor, so

daß die äußere Elektronenhülle des Ions mit einer $5s^2 5p^6$ Konfiguration (gefüllte Schale) die Konfiguration des Edelgases Xenon annimmt.

Diese äußere Elektronenhülle schirmt die 4f-Schale nach außen hin ab. Dies führt z.B. dazu, daß das mit den 4f-Elektronen verknüpfte magnetische Moment sehr gut lokalisiert ist. Weiterhin spüren die 4f-Elektronen das Coulomb-Potential des Kerns mit steigender Ordnungszahl immer mehr. Dies führt zu der bekannten Lanthaniden Kontraktion. Um ein anschauliches Bild zu erhalten, sind in Abb. 32 die Energiebänder der 6s- und 5d-Niveaus und die lokalisierten 4f-Zustände eines typischen Selten Erd-Metalls gezeigt. Abb. 33 zeigt die radiale Ladungsdichte der 4f, 5s, 5p und 6s-Elektronen für Gd^{3+} . Man erkennt deutlich die Lokalisierung der 4f-Niveaus.

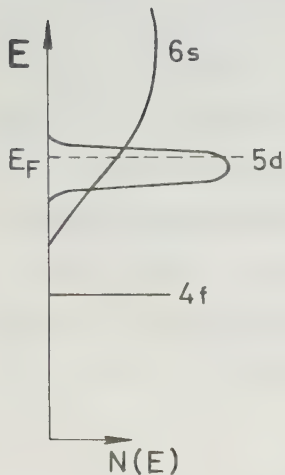


Abb. 32 Zustandsdichte in einem typischen Selten Erd-Metall

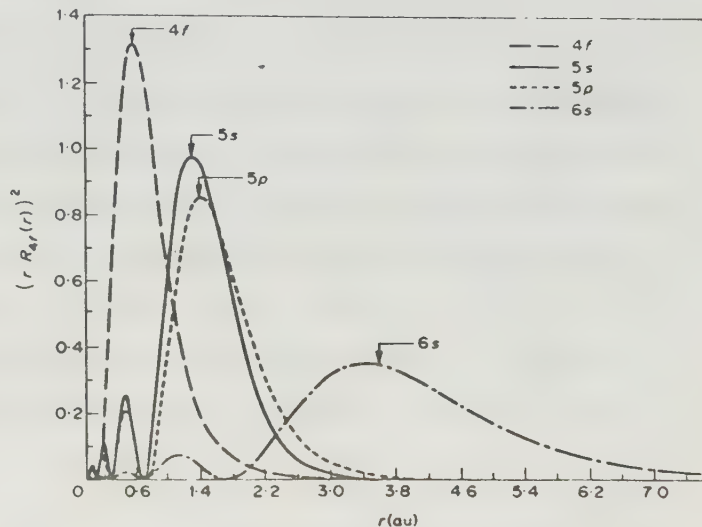


Abb. 33 Radiale Ladungsdichte der äußeren Elektronen in Gd^{3+} nach Ref.(64)

Eine weitere Eigenschaft der Selten Erd-Ionen ist die starke Spin-Bahn Kopplung der 4f-Elektronen. Sie koppelt die Drehimpulse L und S zu einem Gesamtmoment J.

Die Energieseparation der J-Levels liegt dabei im Bereich von 10^3 K , so daß nur das unterste J-Niveau thermisch besetzt ist. Somit ist J eine gute Quantenzahl und der energetisch niedrigste Zustand ist durch einen einzigen Wert von J zu beschreiben. Der Grundzustand läßt sich sehr einfach aus den Hundischen Regeln bestimmen.

Verteilen wir die Selten Erd-Ionen in einer Kristallmatrix, so werden sie individuell den Einfluß des Kristallfeldes der Nachbarionen spüren. Das Kristallfeld hebt die $(2J+1)$ -fache Entartung des Grundzustandes auf in Energieniveaus, die sich aus den Symmetrieeigenschaften des Grundzustands und des Kristallfeldes ergeben. Abb. 34 zeigt die Gesamtaufspaltung eines Selten Erd-Ions am Beispiel Pr^{3+} für kubische Symmetrie. Diese Aufspaltung liegt im allgemeinen bei ca. 10^2 K , so daß die Niveaus thermisch besetzt sind. Die Energien der Niveaus lassen sich in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld oder einer Verzerrung störungstheoretisch berechnen. Damit gewinnt man eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen und elastischen Suszeptibilität.

Ist die magnetoelastische Kopplungskonstante, die die Kopplung der Phononen an die 4f-Niveaus beschreibt, genügend groß, so kann sie ein Weichwerden einer elastischen Mode entsprechender Symmetrie bewirken. Ist das Weichwerden aufgrund dieses Ein-Ionen Effekts vollständig, so kommt es zu einer strukturellen Instabilität, einem kooperativen Jahn-Teller Effekt. Die magnetischen 4f-Niveaus sind dabei über Verzerrungsfelder gekoppelt.

Im folgenden soll zunächst eine theoretische Beschreibung der magnetoelastischen Wechselwirkung gegeben werden, dann sollen die Ergebnisse der elastischen Messungen an mit verschiedenen Selten Erd-Ionen dotierten LaAg Einkristallen vorgestellt und schließlich eine Interpretation dieser Ergebnisse gegeben werden.

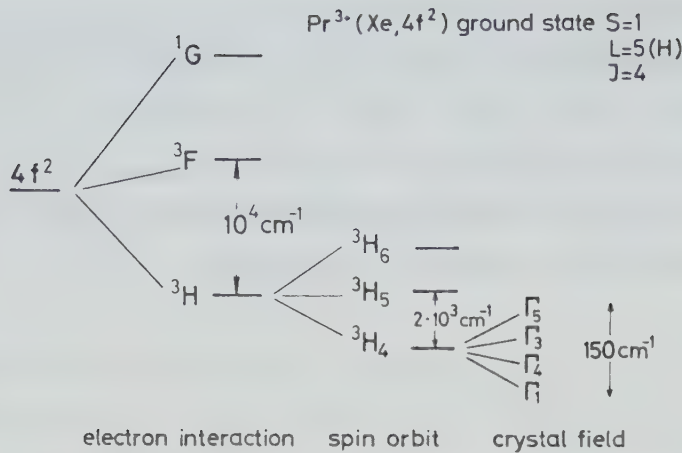


Abb. 34 Energieaufspaltung von Pr³⁺ im kubischen Kristallfeld

Die Untersuchungen zeigen, daß in LaCeAg Deformationspotentialkopplung und magnetoelastische Kopplung zusammen auftreten. Dies ist bisher das einzige System, in dem beide Kopplungsmechanismen gleichzeitig beobachtet werden können.

3.4.2 Magnetoelastische Kopplung

Die Kopplung eines magnetischen Ions an eine Deformation des Kristallgitters läßt sich durch den magnetoelastischen Hamiltonoperator H_{me} beschreiben (23). Er gibt die Energieabhängigkeit der kristallfeldaufgespaltenen elektronischen Niveaus von der jeweiligen Symmetrieverzerrung an.

Genauso wie man die magnetische Suszeptibilität als zweite Ableitung der Helmholtzschen Freien Energiedichte nach dem Feld erhält, ergibt sich der Einfluß der magnetoelastischen Wechselwirkung auf die elastische Mode als 2. Ableitung der gleichen Helmholtzschen Freien Energiedichte nach der entsprechenden Symmetrieverzerrung ϵ_r . Man berechnet also mit Hilfe von H_{me} die Verzerrungsabhängigkeit der Kristallfeldniveaus und leitet zweimal nach der Verzerrung ab.

Für nicht wechselwirkende Ionen läßt sich die Helmholtzsche freie Energiedichte wie folgt schreiben (23):

$$F = -K_B T N \ln \sum_i \exp(-E_i / K_B T) \quad (13)$$

N ist die Anzahl der Ionen und $E_i = E(\Gamma_i)$ sind die kristallfelddaufgespaltenen 4f-Niveaus mit der Darstellung Γ_i . Die elastische Mode c_r , Γ gibt die jeweilige Symmetrie der Verzerrung an, erhält man aus:

$$C_r = \frac{\partial^2 F}{\partial e_r^2} = N \left\{ \left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial e_r^2} \right\rangle - \frac{1}{KT} \left\langle \left(\frac{\partial E}{\partial e_r} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{KT} \left\langle \frac{\partial E}{\partial e_r} \right\rangle^2 \right\} = \quad (14)$$

$$= C_0 g_r^2 \chi_s$$

Hierbei bedeutet c_0 die Hintergrund elastische Konstante und g_r die magnetoelastische Kopplungskonstante. Für die weiteren Betrachtungen beschränken wir uns jetzt auf die $(c_{11} - c_{12})/2$ Symmetrie-Verzerrung. Bei dieser Mode gilt für die Wechselwirkung zwischen magnetischem Ion und Kristallgitter

$$\mathcal{H}_{me} = -g_2 e_{e2} O_2^o \quad (15)$$

Hierbei bedeutet $e_{e2} = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) / \sqrt{3}$ die entsprechende Verzerrung und $O_2^o = 2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2$ das Stevens Operatoräquivalent.

Die Verzerrungsabhängigkeit der Energieniveaus ergibt sich aus der Lösung der Säkulargleichung (für kleine Verzerrungen ε):

$$\left| (E_i^0 - E_i(\varepsilon)) \delta_{ij} + \langle \Gamma_i | H_{me} | \Gamma_j \rangle \right| = 0 \quad (16)$$

Hieraus folgt aus Störungstheorie 2. Ordnung:

$$E_i(\varepsilon) = E_i^0 - g_2 \varepsilon \langle \Gamma_i | O_2^0 | \Gamma_i \rangle + g_2^2 \varepsilon^2 \sum_{\substack{j \\ E_i \neq E_j}} \frac{|\langle \Gamma_i | O_2^0 | \Gamma_j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (17)$$

Damit läßt sich mit Gln (14) und (17) die Verzerrungssuszeptibilität χ_s schreiben als:

$$\begin{aligned} \chi_s = & \frac{2}{Z} \sum_{\substack{i,j \\ E_i \neq E_j}} \frac{|\langle \Gamma_i | O_2^0 | \Gamma_j \rangle|^2}{E_j^0 - E_i^0} e^{-E_i/kT} + \frac{1}{kT Z} \sum_i \langle \Gamma_i | O_2^0 | \Gamma_i \rangle^2 e^{\frac{-E_i}{k_B T}} - \\ & - \frac{1}{kT} \left(\frac{1}{Z} \sum_i \langle \Gamma_i | O_2^0 | \Gamma_i \rangle e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \right)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung beschreiben wir den magnetoelastischen Beitrag der 4f-Elektronen zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Mode $(c_{11} - c_{12})/2$.

In dem System LaREAg (RE = Seltene Erden) ist zusätzlich zu dem Selten Erd - Ion der Beitrag der Matrix LaAg zu berücksichtigen, so daß die gesamte Helmholtzsche Freie Energiedichte sich zusammensetzt aus:

$$F = F_0 + F_{5d} + F_{me} \quad (19)$$

F_{5d} ist der schon beschriebene Deformationspotentialbeitrag und F_0 liefert die Hintergrund elastische Konstante c_0 .

Wir erhalten damit schließlich für die theoretische Beschreibung der $(c_{11} - c_{12})/2$ - Mode im System LaREAg:

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right)_0 - 2N_0 U^2 (1 - e^{-T_0/T}) - g_2^2 N \chi_s \quad (20)$$

Welcher dieser Beiträge, die in intermetallischen Selten Erd-Verbindungen grundsätzlich vorhanden sein sollten, dominiert, bestimmt die jeweilige Kopplungskonstante. Für einen starken d-Band Effekt benötigt man eine große Zustandsdichte N_0 an der Fermikante, für einen ausgeprägten magnetoelastischen Effekt eine große Kopplungskonstante g_2 . Zusätzlich kann χ_s sehr groß werden, wenn nach Gln (14) der Curie-Term $\frac{1}{T} \langle \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right)^2 \rangle$ für Ionen mit einer nicht Kramers Entartung bei sehr kleinen Temperaturen groß wird. In kubischen Systemen kommt dies bei Grundzuständen der Symmetrie $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ und Γ_8 in Betracht. Dann gibt es eine Temperatur T_0 für die $C_T = c_0 - g_2^2 N \chi_s = 0$

Die Ionen erfahren für eine Verzerrung keine rücktreibende Kraft mehr und sie nehmen neue Gleichgewichtslagen ein. Dies bedeutet einen strukturellen Phasenübergang, ausgelöst durch einen kooperativen Jahn Teller-Effekt.

3.4.3 Die elastischen Eigenschaften des Systems LaREAg

In Abb. 35 sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten entsprechend C_{44} und C_L für $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{Ag}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tm}$) dargestellt. Keine der gemessenen Proben erfährt einen Phasenübergang bis zu $T=4.2$ K (2.5K für LaCeAg). Alle Moden zeigen außer für LaCeAg das typische Verhalten der Wirtssubstanz LaAg. In Abb. 36 sind die weichwerdenden $(c_{11} - c_{12})/2$ Moden für alle Proben ($\frac{\Delta C}{C} \sim 10\%$) aufgeführt.

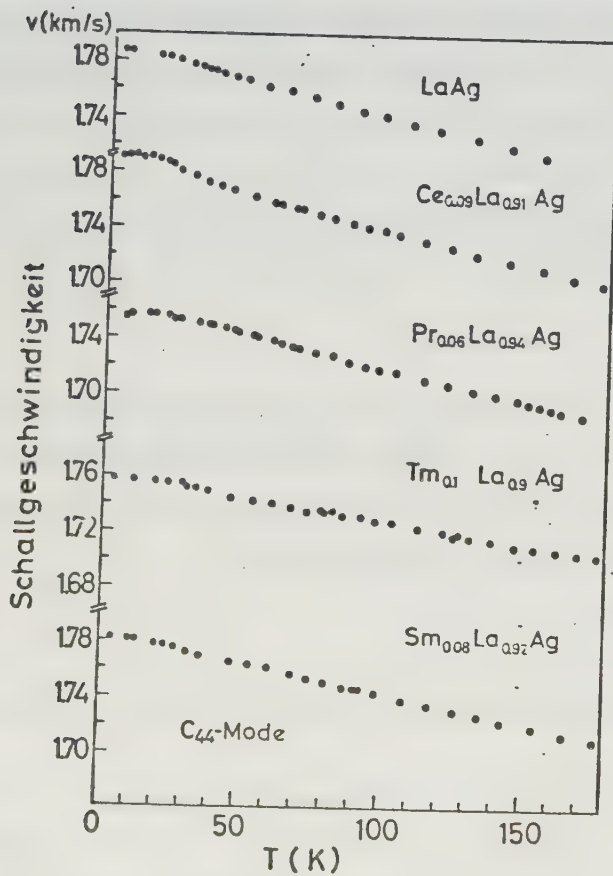
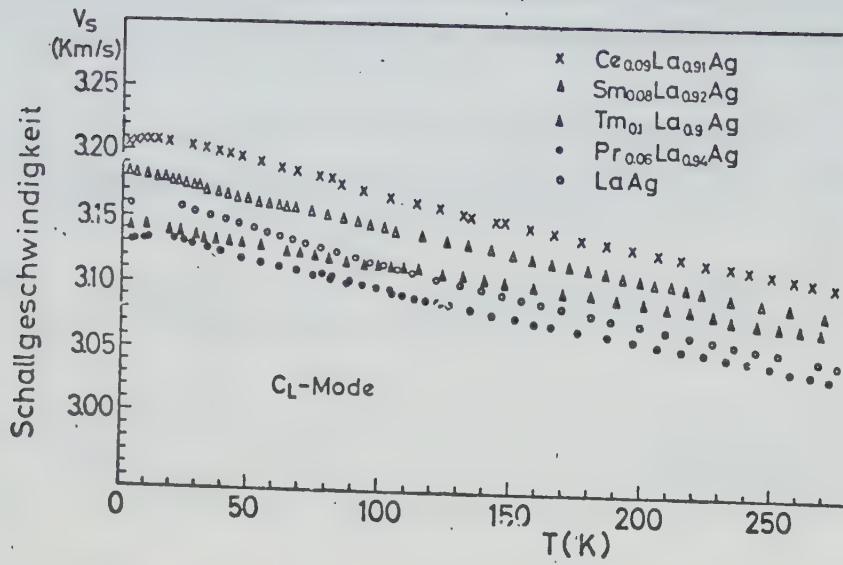


Abb. 35 Schallgeschwindigkeit entsprechend c_L und c_{44} in LaREAg

Außer für LaCeAg lassen sich die Moden durch eine reine Deformationspotentialwechselwirkung wie bei LaAg anpassen. Die durchgezogenen Linien sind nach Gln (20) mit den Parametern aus Tab. (12) angepasst.

Tab. 12 Anpaßparameter für LaREAg nach Gln (20)

	c_0	$2N_0U^2$	T_0	g_2
	$[10^{11} \text{erg/cm}^3]$		$[K]$	
LaAg	1.09	0.375	285	-
LaCeAg	1.23	0.48	320	80
LaPrAg	1.11	0.38	296	-
LaSmAg	1.09	0.30	221	-
LaTmAg	1.10	0.18	142	-

LaCeAg zeigt ab etwa 50 K einen steileren Abfall der $(c_{11} - c_{12})/2$ - Mode, als es mit einer Deformationspotentialwechselwirkung beschrieben werden könnte. Zusätzlich wirkt hier die magnetoelastische Kopplung. Die Verzerrungssuszeptibilität für Ce^{3+} wird nach Gln (18) mit einer durch Neutronenstreuung an polykristallinem CeAg bestimmten Aufspaltung des Γ_8 und Γ_7 - Niveaus von 267K (37) und mit Γ_8 als Grundzustand berechnet. Die gestrichelte Linie zeigt hier den Anteil der 5d-Elektronen und die durchgezogene Linie die Summe beider Wechselwirkungsmechanismen nach Gln (20). Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist für tiefe Temperaturen nicht ganz befriedigend, die magnetoelastische Wechselwirkung ergibt für tiefe Temperaturen einen etwas steileren Abfall als das Experiment zeigt. Allerdings sind in dieser Theorie keine Ce - Ce Wechselwirkungen enthalten, die jedoch bei 9 at% Ce-Konzentration durchaus vorhanden sein können.

Die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung der Ce^{3+} -Ionen untereinander kann im Rahmen einer Molekularfeldnäherung

berücksichtigt werden, wie es später für CeAg gezeigt werden soll. Dies führt jedoch nur zu einem zusätzlichen Anpassparameter, der für verdünnte Systeme wenig Aussagekraft besitzt. Statt dessen soll hier einfach konstatiert werden, daß das Zusammenwirken von Deformationspotential - und magnetoelastischer Wechselwirkung die wesentlichen elastischen Eigenschaften von LaCeAg widerspiegelt. Dies ist das erste Mal, daß das gemeinsame Auftreten beider Kopplungen in einer Substanz beobachtet worden ist.

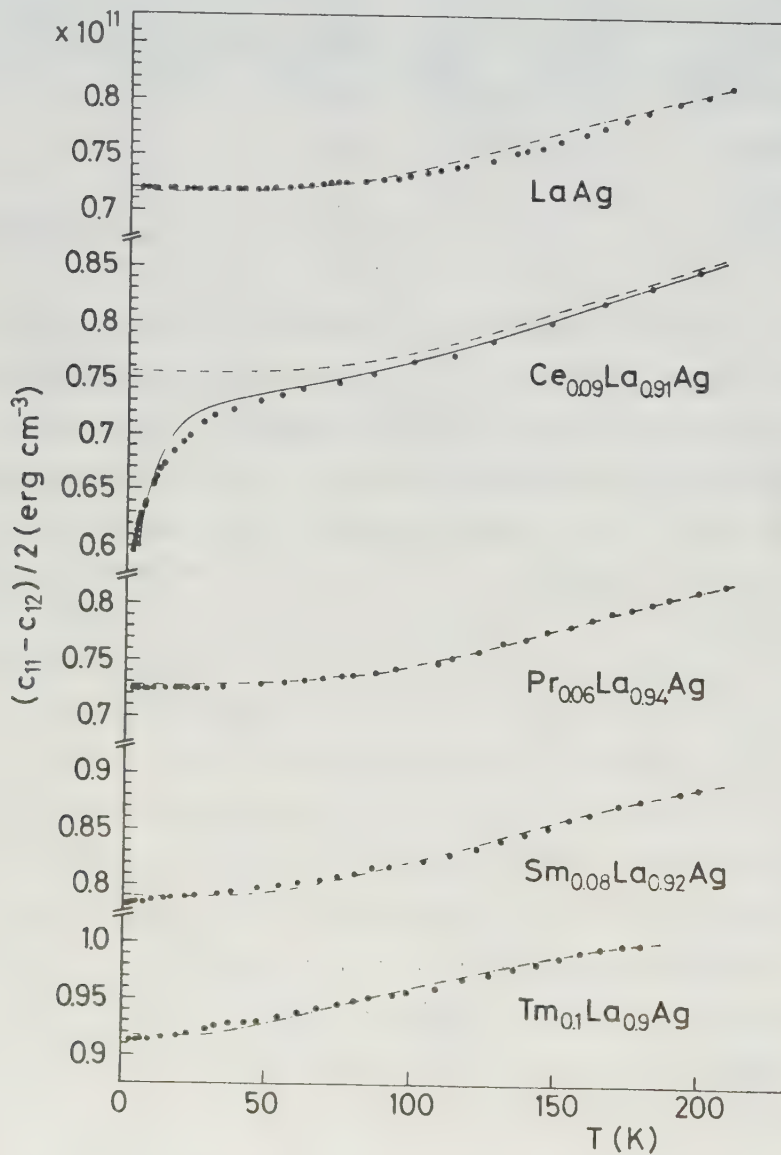
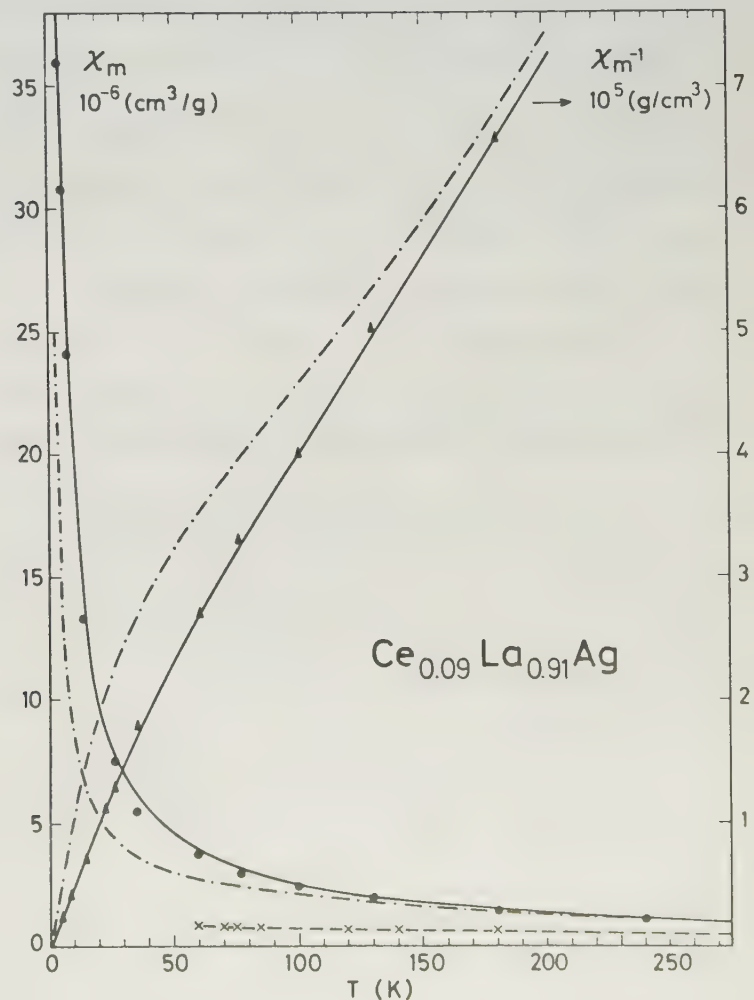


Abb. 36 $(c_{11} - c_{12})/2$ von LaREAg

Eine Bestätigung für den Γ_8 Grundzustand des Ce^{3+} in LaAg liefert die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (38), dargestellt in Abb 37. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete Suszeptibilität dar, unter der Annahme der Aufspaltung von 267K und Γ_8 als Grundzustand. Die gestrichelte Linie zeigt die gleiche Rechnung für einen Γ_7 Grundzustand. Als einziger freier Parameter in dieser Rechnung dient die Cer-Konzentration. Das Ergebnis der Anpassung von 9 at% ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der chemischen Analyse von 9-10 at% und einer nominellen Schmelzeinwaage von 10 at%. Die Ergebnisse dieser Messung befinden sich in guter Übereinstimmung mit Messungen an $\text{CeAg}_{0.5} \text{In}_{0.5}$ (39).

Aus der Steigung der inversen Suszeptibilität läßt sich für höhere Temperaturen ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$ bestimmen. Dies entspricht nach $\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ einem dreiwertigen Zustand des Cer-Ions.

Abb. 37 Magnetische Suszeptibilität von LaCeAg



Aus der magnetischen Suszeptibilität ergeben sich keinerlei Anzeichen für ein Spinglasverhalten oder kondoartige Wechselwirkungen. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt ein normales metallisches Verhalten mit einem Restwiderstandsverhältnis von etwa 45. Dies alles zeigt, daß Cer in der Wirtssubstanz LaAg als stabiles dreiwertiges Ce^{3+} vorliegt.

3.5 Der Einfluß der Kopplungskonstanten

Deformationspotentialwechselwirkung und magnetoelastische Wechselwirkung sollten in intermetallischen Verbindungen mit entarteten d-Bändern und-oder 4f-Elektronen immer vorhanden sein, speziell auch in den hier diskutierten Verbindungen. Da beide Wechselwirkungen bilineare Kopplungen darstellen, das heißt die Verzerrung des Gitters linear an den Ordnungsparameter des Phasenübergangs angekoppelt ist (40), sollten diese Wechselwirkungen besonders gut in den elastischen Eigenschaften der Materialien in der Nähe des Phasenübergangs zum Ausdruck kommen.

Trotzdem findet man d-Band Effekte und magnetoelastische Effekte nur von Fall zu Fall. Eine Erklärung für diese Tatsache soll durch die Diskussion der jeweils zugehörigen Kopplungskonstante gegeben werden.

3.5.1 Magnetoelastische Kopplung

Die in der magnetoelastischen Kopplung auftretende Kopplungskonstante g_p läßt sich aufgrund eines Punktladungsmodells aus mikroskopischen Parametern ableiten. Für ein CsCl-Gitter ergibt sich (23):

$$g_2 = \frac{8}{\sqrt{6}} \alpha_J \langle r^2 \rangle \frac{Ze^2}{R^3} (1 - \sigma_2) \quad (21)$$

mit α_J =Stevensfaktor, $\langle r^2 \rangle$ ist die gemittelte Radialverteilung der 4f-Wellenfunktionen, Z die effektive Ligandenladung, R der Abstand des magnetischen Ions zum Liganden und σ_2 der Sternheimer-Abschirm-Faktor.

Dieser Ausdruck läßt sich zu zwei Faktoren zusammenziehen, von denen einer ($\alpha_J \langle r^2 \rangle$) sich auf das magnetische Ion und der andere ($\frac{8}{15} \frac{Ze^2}{R^3}(1-\sigma_2) \equiv G$) sich auf die Umgebung (Liganden, Coulomb- und Austauschbeiträge der 5d, 6s, 6p-Elektronen usw.) bezieht. Wir schreiben also:

$$g_2 = \alpha_J \langle r^2 \rangle \cdot G \quad (22)$$

Die Stevensfaktoren α_J und die gemittelten Radialverteilungen $\langle r^2 \rangle$ sind für alle Selten Erd-Ionen berechnet worden (41). Der Einfluß des Ligandenfeldes G ist von sehr vielen Parametern abhängig, so daß hier mikroskopische Berechnungen schwierig und nicht sehr zuverlässig sind. Allerdings kann man annehmen, daß in einer Verbindungsreihe der Seltenen Erden der Form REX (RE=Seltene Erden, X = gleichbleibende Verbindungskomponente, z.B. Ag) bei gleichbleibender Kristallstruktur der Einfluß des Ligandenfeldes nicht mehr als um einen Faktor 3 variiert. Das gilt insbesondere auch in dem hier betrachteten Fall LaREAg, bei dem die Matrix LaAg erhalten bleibt.

Bei der Berechnung der elastischen Moden geht die Kopplungskonstante g_r quadratisch ein, so daß mit einer Anpassung an Gln.(20) das Vorzeichen von g_r nicht zu bestimmen ist. Durch Magnetostruktionsmessungen erhält man auch das Vorzeichen (23). In Tab. 13 sind die Kopplungskonstanten für Selten Erd-Antimonide und Selten Erd-Zink-Verbindungen, wie sie in der Literatur zu finden sind, aufgeführt, zusammen mit dem errechneten Produkt $\alpha_J \langle r^2 \rangle$. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß G sich bei einer gegebenen Struktur nicht allzusehr ändert.

Die Tabelle zeigt außerdem, daß Ce^{3+} ein geeigneter Kandidat (neben Sm^{3+}) für das Auftreten der magnetoelastischen Wechselwirkung ist. So ist es verständlich, daß nur in LaCeAg diese Kopplung beobachtet wird, da hier die Wechselwirkungskonstante am größten ist. Für andere Selten Erd-Substituenten wird die Kopplung bis zu 3 Größenordnungen geringer.

Tab. 13 Magnetoelastische Koeffizienten g_r für RESb und REZn in (K), zusammen mit $\alpha_J \langle r^2 \rangle$ (66)

	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}
$\alpha_J \langle r^2 \rangle \cdot 10^2$ (a.u.)	-8,49	-2,85	-0,80	4,49	-0,92	-0,55	-0,18	0,2	0,76
$g_{\Gamma_3}^{(2)}(\text{RSb})$	-71	-50	-40	147		-29	-8	11	26
$g_{\Gamma_3}^{(2)}(\text{RZn})$					11,1	10,4	3,6	-9	-27

3.5.2 Deformationspotentialkopplung

Ein Deformationspotential-Effekt wird dann auftreten, wenn das Produkt aus Deformationspotentialquadrat und elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante bei entarteten Bändern genügend groß wird. Solche Effekte sind durch Ultraschallexperimente in Pd und Pd -Verbindungen (34, 35) und insbesondere in A 15-Verbindungen (42) gefunden worden. Im allgemeinen besitzen intermetallische Selten Erd-Verbindungen schmale 5d-Bänder, die mitunter hohe Zustandsdichten zeigen, so daß ein solcher Effekt ab und zu zu erwarten ist.

In der Tat ist er für Selten Erd-Pnictide nicht gefunden worden, wohl aber bei den hier vorliegenden Substanzen LaAg , LaAgIn und LaREAg . Da über die Größe des Deformationspotentials keine verlässlichen Angaben vorliegen,

beschränken wir uns auf die Diskussion der elektronischen Zustandsdichte N_0 . Diese Zustandsdichte ist durch eine Messung des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme experimentell zugänglich nach (25):

$$\left. \frac{C}{T} \right|_{T \rightarrow 0} = \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F(0)) \quad (23)$$

mit C = spez. Wärme, T = Temperatur, $N(E(0))$ ist die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante bei $T=0K$

In Tab. 14 sind die elektronischen spezifischen Wärmekoeffizienten für einige Vertreter der obengenannten Gruppen angegeben. Man sieht, daß die Zustandsdichte für LaAg und La_3Se_4 den höchsten Wert besitzt. Tatsächlich ist in diesen Materialien ein Deformationspotential effekt beobachtet worden. In La_3Se_4 ist allerdings durch inelastische Neutronenstreuung ein Weichwerden der Phononen in der (110)-Richtung der Brillouin-Zone beobachtet worden (65), so daß auch anharmonische Effekte eine Rolle spielen können.

Tab. 14 Elektronische spezifische Wärmekoeffizienten

Material	LaN	LaS	LaAg	La_3Se_4
γ (mJ/K ² Mol)	0.6	3.28	7.7	6.3

3.6 CeAg

Wie LaAg kristallisiert CeAg in der CsCl-Struktur. An polykristallinen Proben sind Suszeptibilität und elektrischer Widerstand (39) gemessen worden.

Die Energieaufspaltung der Kristallfeldzustände sind durch Neutronenbeugungsexperimente bestimmt worden (37). Diese Messungen ergeben, daß CeAg bei ca. 15 K einen strukturellen Phasenübergang zu einer vermutlich tetragonalen Phase erfährt und bei ca. 6 K einen magnetischen Phasenübergang zu einem Ferromagneten zeigt. Die $\Gamma_7 - \Gamma_8$ Aufspaltung beträgt 267 ± 15 K. Der Ursprung des strukturellen Phasenübergangs und der Grundzustand des Ce^{3+} konnten nicht zweifelsfrei geklärt werden.

3.6.1 Elastische Eigenschaften von CeAg

Aus diesem Grund werden an den nach dem Schwebeschmelzverfahren hergestellten Einkristallen die Temperaturabhängigkeit der elastischen Moden, die Suszeptibilität und die Magnetisierung gemessen. In Abb. 39 ist die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten dargestellt. Für $(c_{11} - c_{12})/2$ ergibt sich ein ausgeprägtes Weichwerden von Raumtemperatur bis zum strukturellen Phasenübergang bei 15 K. In der Nähe des Phasenübergangs zeigen auch die anderen elastischen Moden c_{44} und c_L deutliche Anomalien. Während bei den transversalen Moden die Ultraschallechos am Phasenübergang wegen starker Dämpfungseffekte verloren werden, läßt sich die longitudinale Mode über den Phasenübergang hinweg beobachten. Für $(c_{11} - c_{12})/2$ erscheinen die Echos unterhalb des Phasenübergangs wieder. Der Absolutbetrag der elastischen Mode ist damit unsicher und wird nach Augenschein angepaßt, die Änderungen können jedoch korrekt gemessen werden. $(c_{11} - c_{12})/2$ und c_L zeigen bei der magnetischen Umwandlung bei 5,5 K ebenfalls ein deutliches Minimum. Das Weichwerden der $(c_{11} - c_{12})/2$ Mode beträgt von Raumtemperatur bis zur strukturellen Phasenumwandlung 24 %.

Im Temperaturbereich von 25 bis 40 K treten starke Dämpfungseffekte auf, deren Ursprung aber nicht verstanden ist.

Sie sind auch in den elastischen Moden als leichter Knick bei c_{44} und $(c_{11} - c_{12})/2$ zu bemerken.

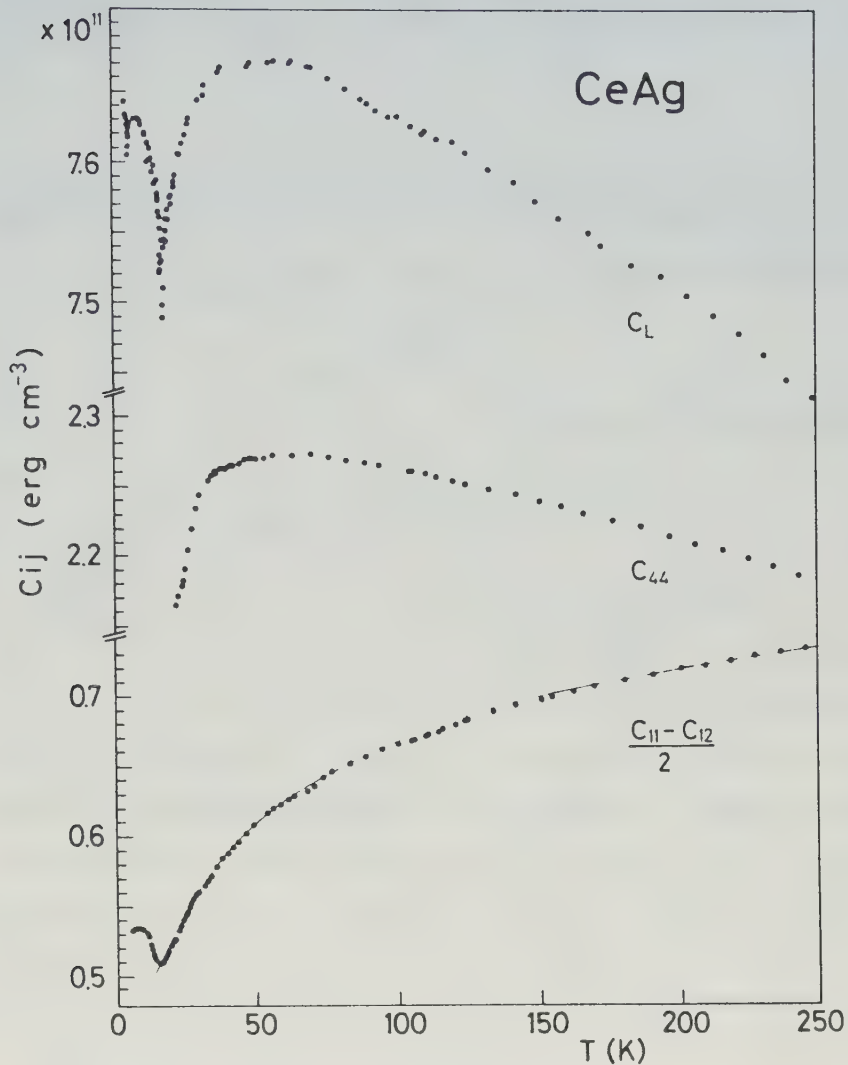


Abb. 38 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in CeAg

Im folgenden soll das Temperaturverhalten von $(c_{11} - c_{12})/2$ in der kubischen Phase diskutiert werden. Wie bisher gezeigt wurde, können im Prinzip drei Mechanismen für das Weichwerden der elastischen Mode und für das Auftreten eines strukturellen Phasenübergangs verantwortlich sein:

- 1) Eine Deformationspotentialkopplung wie in LaAg kann zu einem dynamischen Band Jahn-Teller Effekt führen.
- 2) Eine magnetoelastische Kopplung, wie in LaCeAg beobachtet, kann zu einem kooperativen Jahn-Teller Effekt führen.
- 3) Eine anharmonische Wechselwirkung der ξ_{Γ_2} -Verzerrungen zu weichwerdenden Zonenrandphononen kann das Weichwerden der Mode bewirken wie im Fall von LaAgIn.

Deformationspotentialkopplung

Abb. 39 zeigt $(c_{11} - c_{12})/2$ von CeAg zusammen mit einer angepaßten Kurve nach Gln.(9), mit der auch der Temperaturverlauf von $c_{11} - c_{12}$ in LaAg angepaßt wurde. Die für diese Anpassung verwendeten Parameter sind in der Abb. angegeben. Sie unterscheiden sich wesentlich von den Parametern, die für LaAg gefunden wurden. Zudem kann diese Wechselwirkung den Phasenübergang nicht erklären, da die Kopplungskonstante $N_0 U_2$ zu schwach ist, um die elastische Mode völlig weich werden zu lassen. Somit ist der strukturelle Phasenübergang bei $T = 15$ K kein Band Jahn-Teller Effekt und die Deformationspotentialwechselwirkung trägt, wenn überhaupt, nur zu einem kleinen Teil zum Weichwerden der elastischen Mode bei.

Magnetoelastische Kopplung

Eine Modellrechnung zeigt (43), daß man mit einem symmetriangepaßten Spin-Hamilton Operator, der quadrupolare und dipolare Wechselwirkungen einschließt, in einer Molekularfeld-Näherung das Auftreten des magnetischen und strukturellen Phasenübergangs bei verschiedenen Temperaturen für Ce^{3+} mit einem Γ_8 Grundzustand beschreiben kann.

Der strukturelle Phasenübergang ergibt sich dabei aus der magnetoelastischen Wechselwirkung und ist ein kooperativer Jahn-Teller Effekt. Die Temperaturabhängigkeit der $(c_{11} - c_{12})/2$ Mode bei Vorliegen einer magnetoelastischen Kopplung ist im Fall von LaCeAg beobachtet und beschrieben worden.

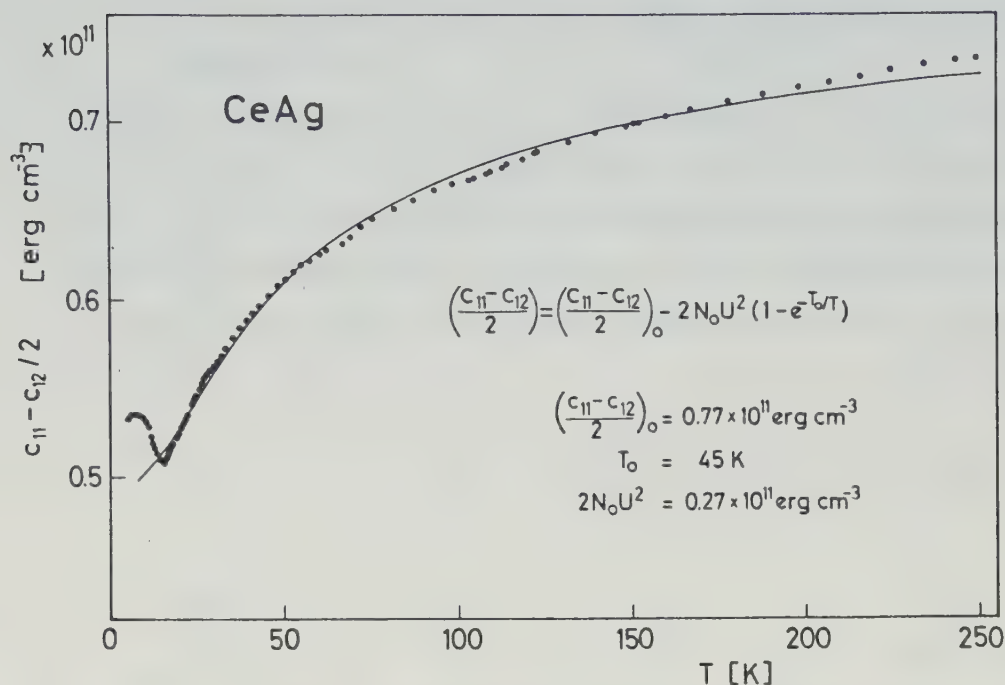


Abb. 39 $(c_{11} - c_{12})/2$ in CeAg, angepaßt mit einer Deformationspotentialwechselwirkung

Zusätzlich zu der dort berechneten Ein-Ionen Suszeptibilität χ_s berücksichtigen wir die Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkung der Ionen untereinander in Molekularfeldnäherung. An Stelle von Gleichung (14) ergibt sich dann die Temperaturabhängigkeit von $(c_{11} - c_{12})/2$ als (23):

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \right)^0 - \frac{g_2^2 N \chi_s}{1 - g' \chi_s} \quad (24)$$

Eine Anpassung dieser Gleichung an die experimentellen Ergebnisse liefert kein vernünftiges Resultat. Kein Parametersatz ergibt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Somit kann ein kooperativer Jahn-Teller Effekt für den beobachteten Phasenübergang ausgeschlossen werden.

Anharmonische Wechselwirkung

Im System LaAgIn wurde für ausreichende Indiumkonzentrationen (15at%) eine starke anharmonische Kopplung der $(c_{11} - c_{12})/2$ Mode zu weichwerdenden Zonenrandphononen am M-Punkt der Brillouin-Zone gefunden. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Mode wird durch die empirische Gln. (10)

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \right)^0 - \frac{A}{T - T_b}$$

in einem großen Temperaturbereich überraschend gut beschrieben. Eine Anpassung der Meßresultate für CeAg an diese Gleichung ergibt eine ähnlich gute Übereinstimmung. Abb. 40 zeigt die Meßwerte für $(c_{11} - c_{12})/2$ von CeAg zusammen mit der theoretischen Kurve. Die Anpassungsparameter sind in der Bildunterschrift angegeben.

Aufgrund dieser ausgezeichneten Übereinstimmung über ein Temperaturintervall von mehr als 200 K interpretieren wir den strukturellen Phasenübergang in CeAg bei 15 K in Analogie zu $\text{LaAg}_{0.78}\text{In}_{0.22}$ als einen anharmonischen Prozeß, der Zonenrandphononen weichwerden läßt. Diese Zonenrandphononen koppeln anharmonisch zu den E_g -Verzerrungen und lassen die elastische Mode ebenfalls weich werden. Diese Interpretation wird zusätzlich gestützt durch die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilität von CeAg, wie jetzt gezeigt werden soll.

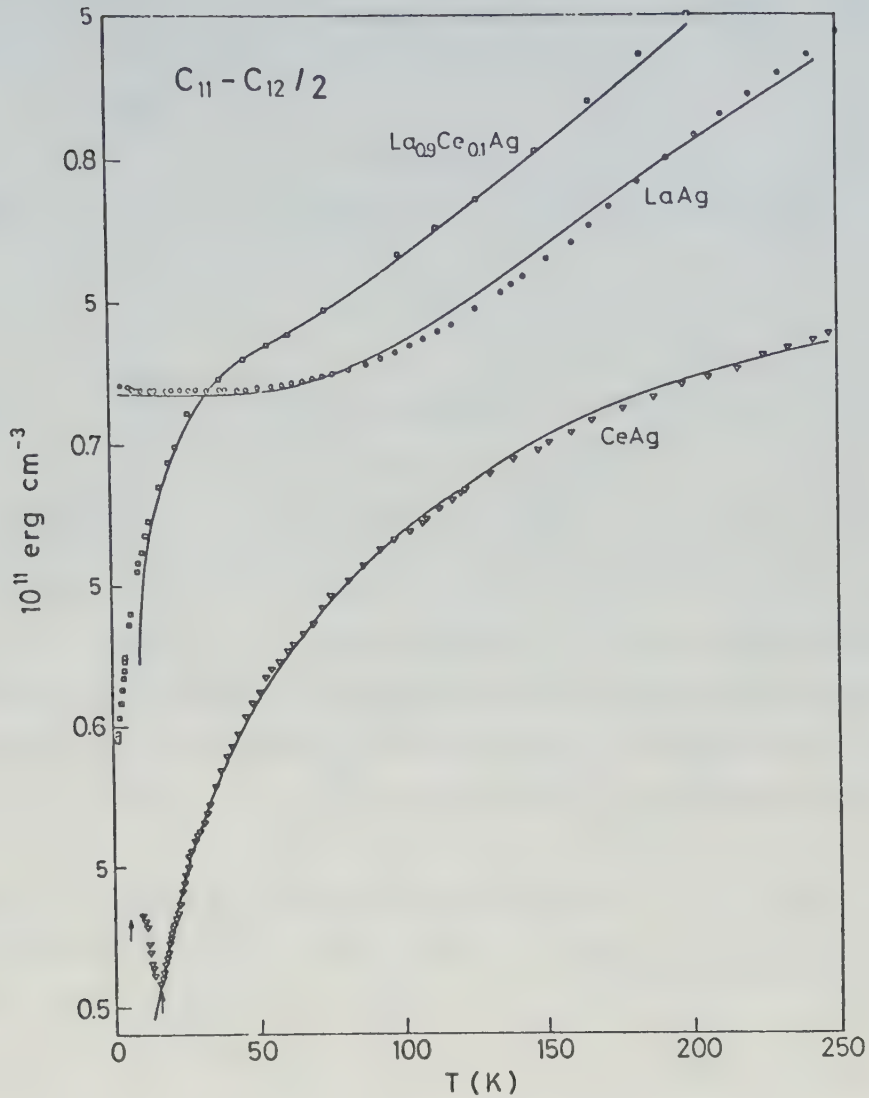


Abb. 40 $(C_{11} - C_{12})/2$ in LaAg , LaCeAg und CeAg .
 Durchgezogene Linie für CeAg nach Gln (10) mit
 $C_0 = 0.8 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3$, $A = 18.8 \cdot 10^{11} \text{ ergK/cm}^3$,
 $T_b = -50\text{K}$

3.6.2 Magnetische Eigenschaften von CeAg

In Abb. 41 ist der paramagnetische Teil der inversen Suszeptibilität von CeAg gegenüber der Temperatur aufgetragen. Das eingefügte Diagramm zeigt die inverse Suszeptibilität in der Umgebung des strukturellen Phasenübergangs.

Gleichzeitig ist als durchgezogene Linie eine Anpassung eingezeichnet. Sie wird berechnet mit:

$$\chi_{\text{eff}} = \frac{1}{1 - j \chi_m} \quad (25)$$

mit χ_m = magnetische Ein-Ionen Suszeptibilität und j = Austauschparameter. Die Ein-Ionen Suszeptibilität wird berechnet mit einer Kristallfeldaufspaltung des $\Gamma_7 - \Gamma_8$ Niveaus von 267 K (37) und Γ_8 als Grundzustand (analog zu LaCeAg). Die Anpassung ergibt ein $j = 10,46$ mol/emu. Bemerkenswert ist, daß die Steigung in der Hochtemperaturregion ($T > 150$ K) einen antiferromagnetischen Austausch signalisiert ($j < 0$), bei tiefen Temperaturen jedoch ein ferromagnetischer Phasenübergang stattfindet.

Die experimentelle Hochtemperatursteigung entspricht einem effektiven Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,44\mu_B$, die Anpassung ergibt $2,57\mu_B$. Dies ist nahe dem für LaCeAg gefundenen Wert und entspricht einem stabilen, freien, dreiwertigem Cer-Ion. Bei tiefen Temperaturen ($6 < T < 35$ K) beträgt das paramagnetische Moment pro Cer-Ion $\mu_{\text{eff}} = 2,1\mu_B$. Dies stimmt gut mit Messungen an polykristallinen Proben überein (37).

Es ist bemerkenswert, daß keine Anomalie in der Suszeptibilität in der Nähe des strukturellen Phasenübergangs auftritt (kleines Diagramm in Abb. 41). Solche Anomalien sind zum Beispiel in LaAgIn (28) und in TmCd (44), einer Verbindung, die einen kooperativen Jahn-Teller Effekt aufweist, gefunden worden. Dies ist ein weiteres Argument dafür, daß der strukturelle Phasenübergang in CeAg nicht durch einen Band Jahn-Teller Effekt oder einen kooperativen Jahn-Teller Effekt erklärt werden kann.

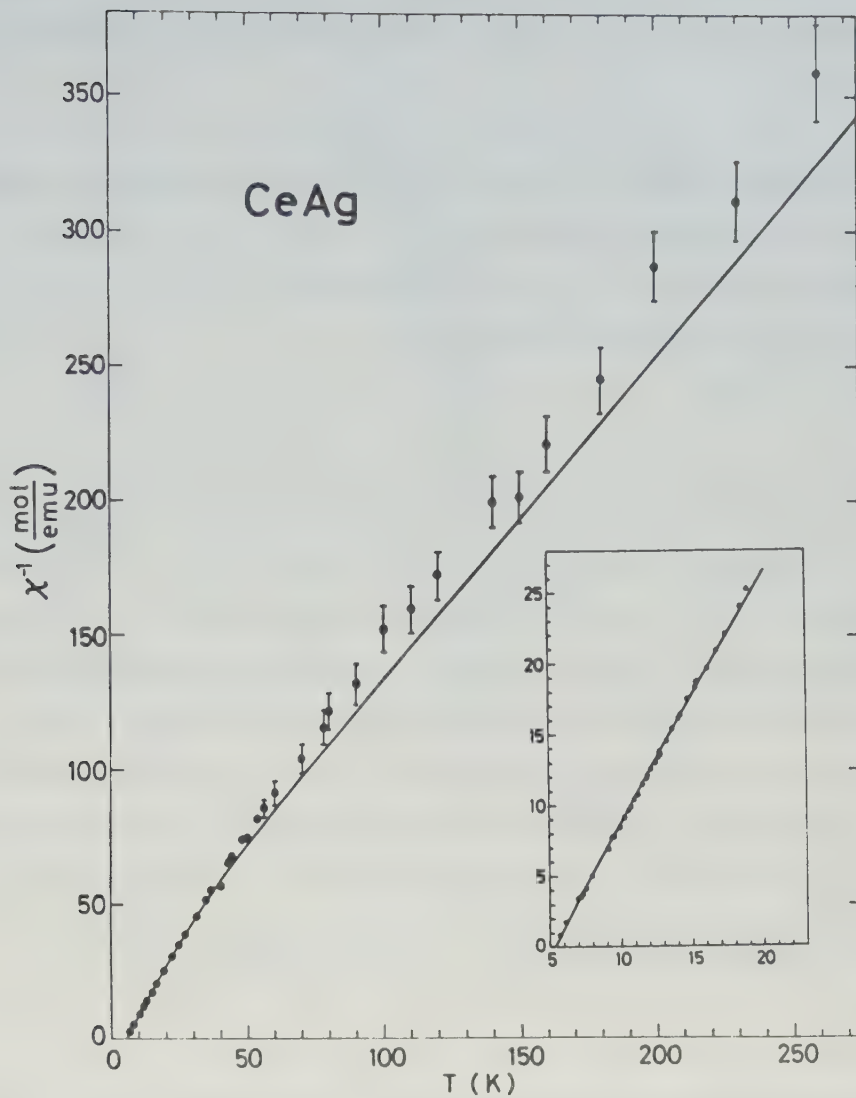


Abb. 41 paramagnetische inverse Suszeptibilität von CeAg

In Abb. 42 ist die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem äußerem Magnetfeld gezeigt. Außerdem ist die zu $B = 0$ extrapolierte Magnetisierung eingetragen (durchgezogene Linie) sowie eine Molekularfeldnäherung, die mit dem experimentell bestimmten Austauschparameter $j = 10,46$ mol/emu berechnet wurde. Aus diesen Kurven kann man das magnetische Moment pro Cer-Ion für $T = 0$, also für den ferromagnetischen Zustand, bestimmen.

Wir erhalten den experimentellen Wert $\mu_{exp} = 0,7\mu_B$, die Molekularfeldnäherung ergibt dagegen $\mu_{MF} = 1,67\mu_B$. Diese große Diskrepanz wurde auch bei Neutronenstreuexperimenten gefunden (37).

Als Ursache dieser Momentenreduktion sollen folgende drei Möglichkeiten diskutiert werden:

- 1) Eine Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustands
- 2) Eine komplizierte Spin-Struktur
- 3) Ein Kondo-Gitter

1) Eine mögliche Erklärung für diese Momentenreduktion bei tiefen Temperaturen ist eine Aufspaltung des 4fach entarteteten Γ_8 Grundzustands bei dem strukturellen Phasenübergang bei 15 K. Dies berücksichtigen wir in der Molekularfeldtheorie, indem wir zu dem Kristallfeldhamiltonian eine tetragonale Aufspaltung hinzufügen. Die Rechnung zeigt, daß hierdurch das theoretische Moment μ_{MF} nicht wesentlich geändert wird, solange man die experimentell gefundene Curietemperatur T_C nicht ändert. Eine solche Aufspaltung hätte zudem, wenn sie mehr als wenige Grad Kelvin beträgt, in der paramagnetischen Suszeptibilität zu einer Anomalie bei T_C geführt und wäre auch bei den Neutronenstreuexperimenten (37) bemerkt worden. Somit schließen wir diese Möglichkeit aus.

2) Eine andere Erklärung wäre eine kompliziertere Spinstruktur als eine einfache ferromagnetische. Diese hätte jedoch in den Neutronenexperimenten (37) zu zusätzlichen Satellitenpeaks geführt, die nicht gefunden worden sind. Außerdem treten bei den Magnetisierungsmessungen in CeAg bis 1,4 Tesla keine Hinweise auf Spin-Flop Verhalten auf, so daß wir auch diese Möglichkeit ausschließen.

3) Der Grundzustand des Ce^{3+} in LaCeAg und z.B. CeZn (37) ist ein Γ_8 -Zustand.

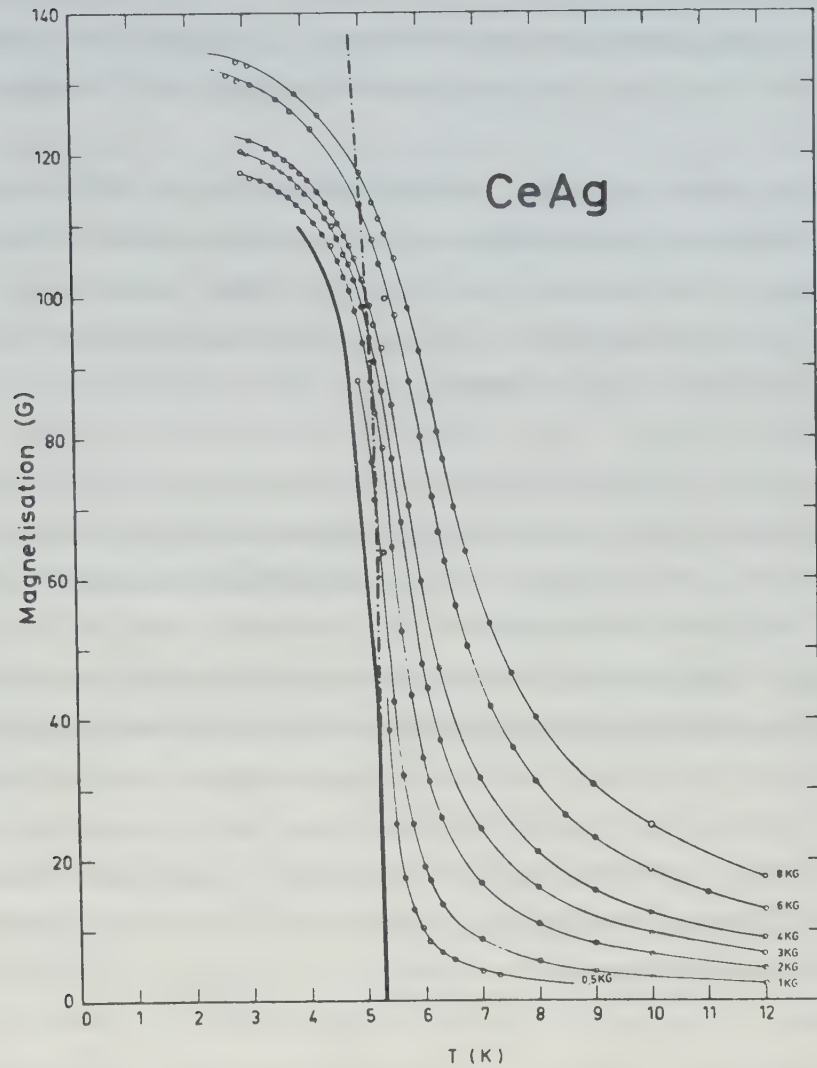


Abb. 42 Magnetisierung von CeAg bei konstantem äußeren Feld

Der Temperaturverlauf der paramagnetischen Suszeptibilität von CeAg läßt sich unter der Annahme eines Γ_8 Grundzustands gut beschreiben. Daraus schließen wir, daß auch in CeAg der Grundzustand die Symmetrie Γ_8 besitzen muß. In einer LaAg Matrix verhält sich Ce^{3+} wie ein freies stabiles Cer Ion. Eventuell verschiebt der Übergang vom verdünnten System LaCeAg zu reinem CeAg das 4f-Niveau des Cers bis in die unmittelbare Nähe des Fermi-niveaus. Daraus würde sich eine Hybridisierung des 4f-Niveaus mit den Leitungselektronen ergeben,

die eine Momentenreduktion bewirkt. Die Temperaturabhängigkeit des Austauschparameters j ist ein Hinweis darauf, daß das Cer in CeAg kein reines Ce^{3+} sein könnte.

Die Theorie eines solchen Kondo-Gitters ist im Moment nicht genügend ausgereift, um konkrete Aussagen über CeAg zu erlauben. Aber möglicherweise kann sie die Momentenreduktion und eine Renormalisierung der magnetoelastischen Wechselwirkung für $T > T_a$ erklären.

So ist zur Zeit insbesondere das magnetische Verhalten von CeAg noch nicht gut verstanden. Weitere Experimente sind wünschenswert. Neutronenstreuexperimente könnten z.B. die vermutete weiche Phononenmode am M-Punkt der Brillouin-Zone bestätigen, die kristallographische Struktur der Tieftemperaturphase und die Spinstruktur der ferromagnetischen Phase bestimmt werden. Experimente wie XPS würden erkennen lassen, ob das 4f-Niveau des Cers tatsächlich in der unmittelbaren Nähe der Fermikante liegt und damit der Fall eines Kondo Verhaltens, wie z.B. in CeAl_2 beobachtet, (45) wahrscheinlich ist.

3.7 Valenzfluktuationen

Im allgemeinen sind die Ionen der Seltenen Erden in Verbindungen 3wertig. Die Atome geben in metallischen Verbindungen ihre zwei 6s-Elektronen und ein 5d-Elektron zur Bildung des Leitungsbandes ab. Die Ionen besitzen damit eine (Xe)-Konfiguration und zusätzlich n 4f-Elektronen. Mitunter können Ionen der Seltenen Erden auch im 2- oder 4wertigen Zustand vorkommen. Sie haben dann entweder ein zusätzliches 4f-Elektron aufgenommen ($4f^{n+1}$) oder eines abgegeben ($4f^{n-1}$). Auf diese Weise können sie eine leere, halbgefüllte oder ganzgefüllte 4f-Schale erreichen, die jeweils energetisch besonders günstig liegt. Dafür kommen also Elemente am Anfang, in der Mitte und am Ende der Seltenen Erd-Reihe in Frage (Ce, Sm, Eu, Yb).

Welche der möglichen Valenzen die Ionen nun tatsächlich einnehmen, ist abhängig von dem Partnerelement der Verbindung, von Temperatur und Druck.

In manchen Fällen ist es möglich, daß die Bindungsenergie von zwei Valenzzuständen in derselben Verbindung (z.B. $4f^n$ und $4f^{n-1}$) nahezu gleich groß ist, beide Valenzzustände energetisch gleich günstig sind. Experimente zeigen, daß dann ein $4f$ -Elektron ins Leitungsband gestreut und auch wieder vom Ion eingefangen werden kann. Damit ändert sich ständig die Valenz des Ions. Diesen Vorgang bezeichnet man mit "Interconfigurational Fluctuations" (46), oder kurz mit "Valence Fluctuations" (47).

Valenzfluktuationen lassen sich in einer Reihe von Experimenten nachweisen, von denen die anschaulichsten kurz beschrieben werden sollen.

a) Gitterkonstante

Schmilzt man zwei intermetallische Selten Erd-Verbindungen gleicher Struktur zusammen, so ist nach dem Vegard'schen Gesetz zu erwarten, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der molaren Konzentration der Komponenten und der entsprechenden Gitterkonstante (bzw. dem Volumen der Elementarzelle) der Verbindung besteht. Ist nun eine der Verbindungen zwischenvalent, so kommt es zu deutlichen Abweichungen von dieser Geraden. Als Beispiel ist hier $\text{CeIn}_3\text{-CeSn}_3$ in Abb. 43 gezeigt (49).

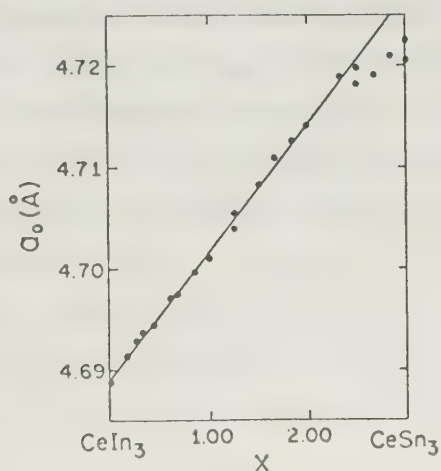


Abb. 43 Gitterkonstante im System $\text{CeIn}_3\text{-CeSn}_3$

CeSn₃ besitzt eine kleinere Gitterkonstante, als durch die Extrapolation zu erwarten wäre, wenn Cer nicht als Ce³⁺ wie in CeIn₃ sondern als Ce⁴⁺ vorliegen würde. Dies läßt sich aus dem Ionenradius von Cer in vierwertigen Verbindungen und durch Extrapolation der Gitterkonstanten von Nachbarverbindungen schließen. So kann im Prinzip aus der gemessenen Gitterkonstanten und den für die verschiedenen Valenzen erwarteten Gitterkonstanten auf die tatsächliche Valenz geschlossen werden. Sie ist dann nicht ganzzahlig und gibt an, wieviel Prozent der Ionen im zeitlichen Mittel in der 4fⁿ und wieviel in der 4fⁿ⁻¹ bzw. 4fⁿ⁺¹ Konfiguration vorliegen. Für CePd₃ ergibt sich so eine Valenz von ca. 3,5 (50).

b) Röntgen-Photoemission (XPS)

Bei diesem Experiment wird die kinetische Energie E_{kin} eines Elektrons, das die Oberfläche eines Festkörpers durch die Wechselwirkung mit einem Röntgenquant verläßt, gemessen. Wegen der Energieerhaltung kann man aus

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \phi \quad (26)$$

auf die Bindungsenergie E_b des emittierten Photoelektrons im Festkörper schließen. Hier bedeutet $h\nu$ die Energie des Röntgenquants und ϕ die Austrittsarbeit. Bei zwischenvalenten Systemen erscheinen bei diesem Experiment Linien, die das gleichzeitige Vorhandensein von zwei Valenzzuständen anzeigen, z.B. Sm²⁺ und Sm³⁺ (51). Allerdings ist bei der Interpretation dieser Resultate Vorsicht geboten. Wie Wertheim und Mitarbeiter gezeigt haben, können sich die elektronischen Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen an der Oberfläche sehr von den Bulkeseigenschaften unterscheiden, wenn das 4f-Niveau nahe an der Fermikante liegt (52).

c) Mössbauer-Effekt

Messungen des Mössbauer-Isomer-Shifts an zwischenvalenten Systemen zeigen eine Doppler-Verschiebung, die zwischen den Werten liegt, die man für Verbindungen mit ganzzahliger Valenz des entsprechenden Selten Erd-Elements findet. Besonders Europium eignet sich wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit des Isomer-Shifts auf den Valenzzustand für diese Untersuchungen (48). Es zeigt sich zudem eine Temperatur- und Druckabhängigkeit des Shifts.

XPS und Isomer-Shift erlauben zudem eine Aussage über die Fluktuationszeit. Die Zeitskala der Mössbauerspektrometrie liegt bei 10^{-11} sec., bedingt durch die Lebensdauer der Kernniveaus. Der Photoemissionsprozeß läuft sehr viel schneller ab, in der Größenordnung 10^{-16} sec. Da das XPS Experiment, sozusagen als Kurzaufnahme, beide Valenzzustände gleichzeitig erfaßt, die Mössbauerspektrometrie jedoch einen Mittelwert zwischen beiden Zustände ergibt, liegt die typische Fluktuationszeit T_f zwischen diesen beiden Zeiten ($10^{-16} < T_f < 10^{-11}$ sec). Im allgemeinen werden Fluktuationszeiten von ca. 10^{-13} sec. angenommen (53).

d) magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zeigt bei den meisten zwischenvalenten Systemen ein Maximum bei einer bestimmten Temperatur T_{max} . Oberhalb von T_{max} zeigt die Suszeptibilität Curie-Weiss Verhalten, unterhalb von T_{max} bleibt die Suszeptibilität nahezu temperaturunabhängig. Bei tiefen Temperaturen wird meist ein steiler Anstieg beobachtet, der magnetischen Verunreinigungen zugeschrieben wird.

e) elektronische spezifische Wärme

Der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme in zwischenvalenten Verbindungen ist generell größer als

in normalen Metallen und in einigen Fällen extrem hoch. Werte bis 225 mJ/Mol K^2 für CePb_3 wurden gefunden (54). Diese Eigenschaften legen den Schluß nahe, daß eine der wesentlichen Eigenschaften der zwischenvalenten Verbindungen das Auftreten eines schmalen elektronischen Bandes direkt an der Fermikante ist. Dieses sehr schmale Band besitzt zudem eine hohe Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermikante E_F . Eine theoretische Beschreibung des zwischenvalenten Zustands, die alle experimentellen Ergebnisse befriedigend wiedergibt, zeichnet sich derzeit noch nicht ab.

3.7.1 Valenzfluktuationen und Ultraschall

Ändern die Ionen ihre Valenz, so kommt es auch zu einer Änderung des Ionenradius. Dies führt zu einem geänderten Volumen der Elementarzelle im Festkörper. Sehr deutlich ist dies am Beispiel von SmS zu sehen, das unter hydrostatischem Druck oder durch die Substitution von Y einen isostrukturellen Phasenübergang von stabilem zu zwischenvalentem Verhalten zeigt. Der Phasenübergang ist mit einer Volumenänderung von ca. 10 % verbunden (55). Der Kompressionsmodul ändert sich beim Phasenübergang um ca. den Faktor 2. Das legt die Vermutung nahe, daß bei valenzfluktuierenden Systemen eine Temperaturabhängigkeit der Fluktuation zu einer Anomalie in der Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls führen kann.

Zur Überprüfung dieser Vermutung werden an zwei valenzfluktuierenden Systemen, CeSn_3 und CePd_3 , die Temperaturabhängigkeit sämtlicher elastischer Konstanten bestimmt und aus $c_B = \frac{1}{3}[C_{11} + 2C_{12}]$ der Kompressionsmodul errechnet.

3.7.2 CeSn₃

Abb. 44 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von CeSn₃. Hier ist keinerlei Anomalie zu erkennen, das Restwiderstandsverhältnis $\rho_{300}/\rho_{4.2}$ beträgt ca. 200.

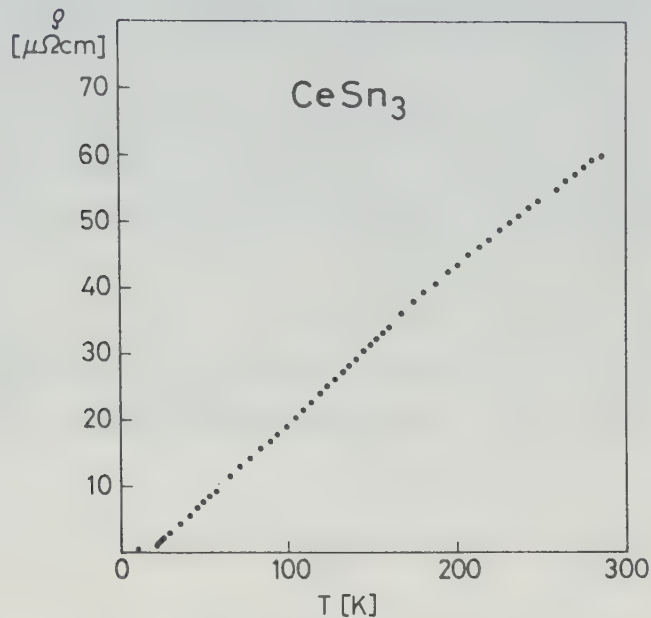


Abb. 44 Spezifischer elektrischer Widerstand von CeSn₃

An CeSn₃ - Einkristallen wurden die elastischen Konstanten und die magn. Suszeptibilität bestimmt. Abb. 45 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elastischen Moden für CeSn₃ bei Propagation in (100)- und in (110)-Richtung. Deutlich ist bei c_L und bei c_{11} eine Änderung der Steigung bei ca. 130 K zu erkennen. Dies führt zu einem flachen Minimum im Kompressionsmodul bei der gleichen Temperatur, wie in Abb. 46 gezeigt. In dieser Abbildung ist außerdem die magnetische Suszeptibilität wiedergegeben, die ebenfalls bei 130 K ein Extremum besitzt.

Das Minimum im Kompressionsmodul von CeSn₃ wurde gleichzeitig zu dieser Arbeit von einer amerikanischen Arbeitsgruppe beobachtet (56).

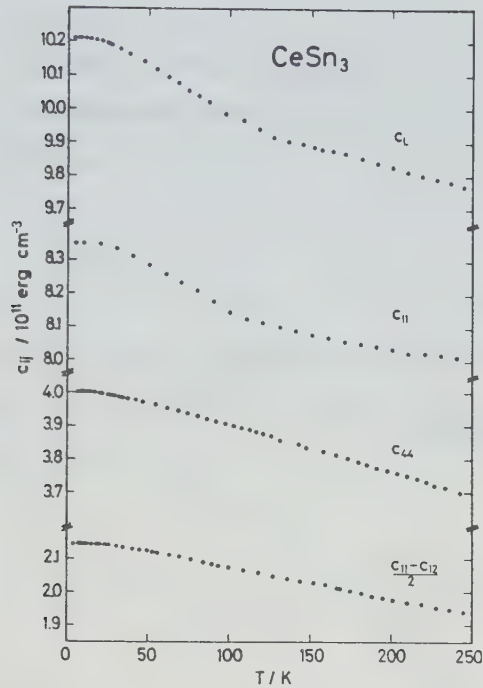


Abb. 45 Die elastischen Konstanten in CeSn_3

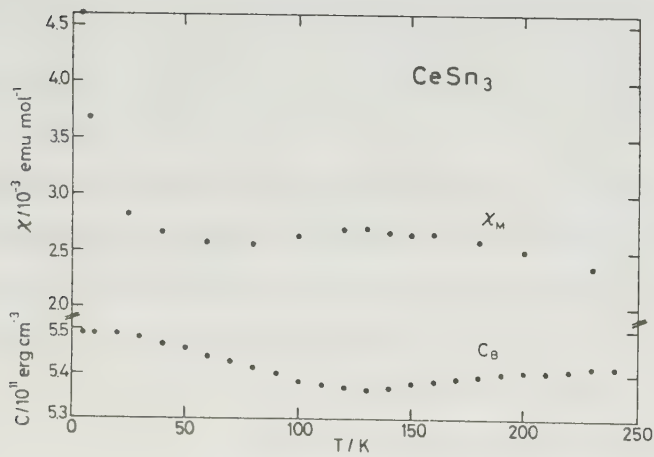


Abb. 46 Kompressionsmodul und magnetische Suszeptibilität in CeSn_3

Beide Arbeiten kommen zur gleichen Temperaturabhängigkeit der elastischen Moden, jedoch bestehen noch Unterschiede im Absolutwert der elastischen Konstanten.

Zu bemerken ist allerdings, daß die in dieser Arbeit angegebenen Resultate für die elastischen Konstanten durch zwei Messungen in unabhängigen Ausbreitungsrichtungen überbestimmt und in sich konsistent sind. In Tab. 15 sind diese Ergebnisse mit denen aus Ref. (56) und mit den Ergebnissen von zwei Neutronenstreuexperimenten (19, 20) zusammengestellt. (Aus der Phononendispersionskurve erhält man die Schallgeschwindigkeit für Ultraschallfrequenzen als Anfangssteigung der akustischen Zweige beim Γ -Punkt).

Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigen also, zumindest für CeSn_3 die obige Vermutung. Valenzfluktuationen in CeSn_3 äußern sich auch in einer Anomalie des Kompressionsmoduls.

Tab. 15 Vergleich der elastischen Konstanten in CeSn_3
250K; in 10^{11} erg/cm³

	Diese Arbeit	Pintschovius (19)	Stassis (20)	Edelstein (56)
(100) C_{11}	8,35	9,22	6,32	8,09
C_{44}	3,69	4,09	2,81	4,32
(110) C_L	9,76	10,05	8,78	
C_{44}	3,70	3,64	3,94	4,32
$C_{11}-C_{12}/2$	1,93	1,90	2,19	1,96
(111) C_L		10,96	11,47	11,2
C_T		2,30	2,29	2,73

3.7.3 CePd_3

An CePd_3 wurde durch Röntgendiffraktometrie eine Gitterkonstante bestimmt, die zwischen dem erwarteten Wert für eine stabile Ce^{3+} oder Ce^{4+} -Konfiguration liegt (50).

Das war der erste Hinweis auf Valenzfluktuationen. Diese Vermutung wurde durch Neutronenstreuung und Magnetisierungsmessungen von Sales (57) und Holland-Moritz (58) bestätigt.

Außergewöhnlich an CePd_3 ist auch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstand, Abb. 47. Das Maximum bei ca. 150 K und der hohe Restwiderstand von 20 - 30 $\mu\Omega\text{cm}$ bei 4,2 K wurden schon von früheren Autoren beobachtet (59).

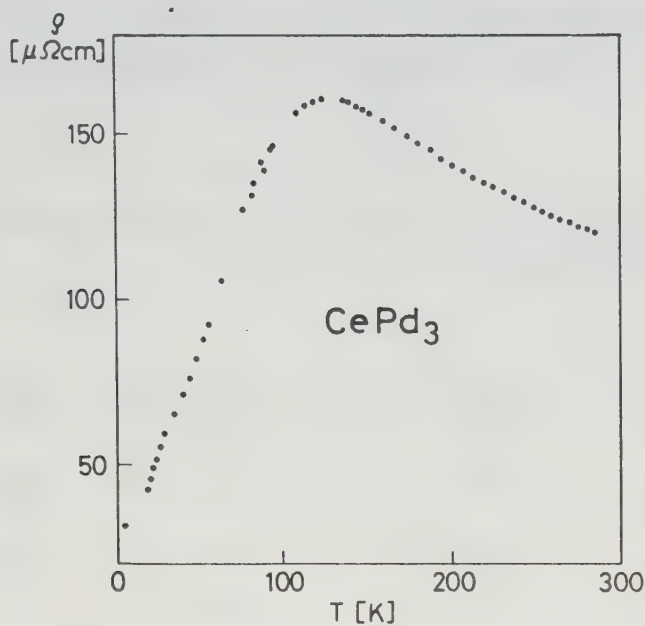


Abb. 47 Spezifischer elektrischer Widerstand von CePd_3

Schneider und Wohleben (60) finden eine starke Abhängigkeit des Restwiderstands von Stöchiometrie und Verunreinigungen in Messungen an polykristallinen Proben. Die Widerstandsmessungen an den in dieser Arbeit hergestellten Einkristallproben liefern die gleichen Ergebnisse wie die besten Proben aus Ref. (60).

Abb. 48 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elastischen Moden von CePd_3 . Auf den ersten Blick ist der Temperaturverlauf normal.

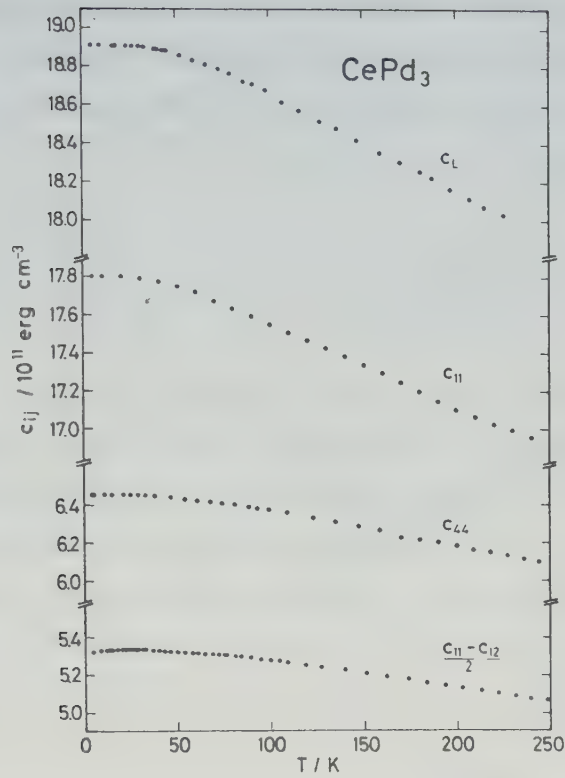


Abb. 48 Elastische Konstanten von CePd_3

Deswegen wird zusätzlich der Temperaturverlauf der elastischen Konstanten bei der Referenzsubstanz LaPd_3 bestimmt (61), Abb. 49.

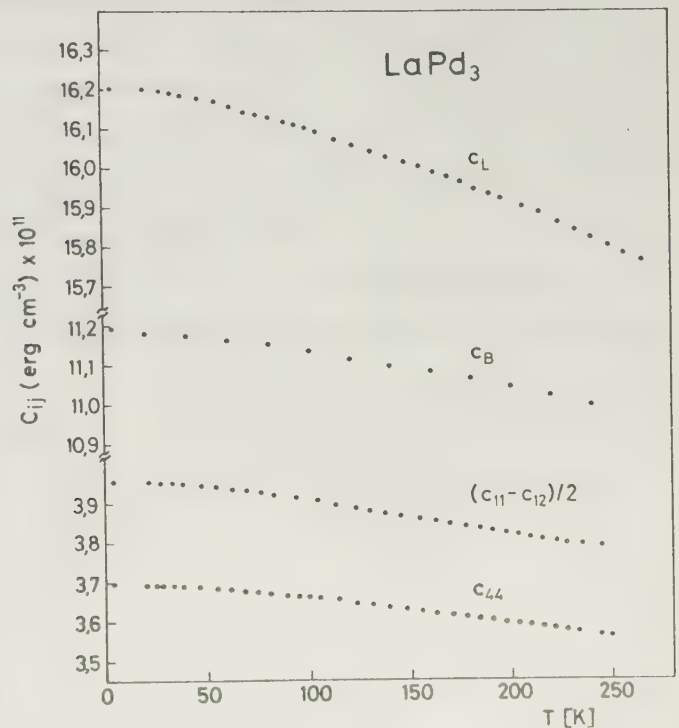


Abb. 49 Elastische Konstanten von LaPd_3

Vergleicht man den Kompressionsmodul von CePd_3 mit dem der Referenzsubstanz LaPd_3 , Abb. 50, so ist bei CePd_3 deutlich eine sehr viel stärkere Temperaturabhängigkeit zu beobachten wie bei LaPd_3 . Betrachtet man den Temperaturverlauf in LaPd_3 als normalen anharmonischen Beitrag des Gitters, so kann die Differenz zu CePd_3 als elektronischer Beitrag der Valenzfluktuation interpretiert werden.

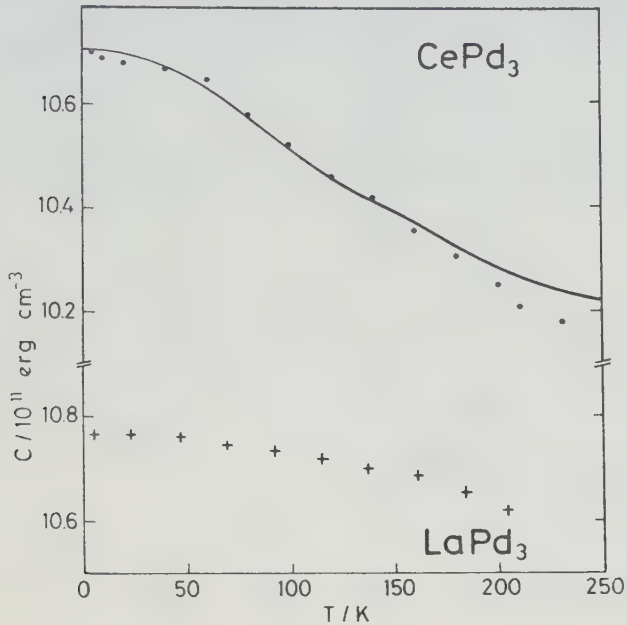


Abb. 50 Kompressionsmodul von CePd_3 und LaPd_3

Quantitativ läßt sich der Beitrag der instabilen 4f-Schale zu verschiedenen thermodynamischen Größen durch einen elektronischen Grüneisen-Parameter beschreiben (62). Er gestattet es, Relationen zwischen spezifischer Wärme, thermischer Volumenexpansion und Kompressionsmodul aufzustellen. Die durchgezogene Linie in Abb. 50 stellt eine Rechnung nach diesem Modell dar (62). So ist auch in CePd_3 ein Einfluß der Valenzfluktuationen auf die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls zu beobachten.

4. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Phononenkopplungen in intermetallischen Selten Erd-Verbindungen. Einen sehr guten Zugang zu diesen Kopplungen findet man über die experimentell relativ leicht zugängliche Messung der Schallgeschwindigkeit in diesen Materialien. Aus der Schallgeschwindigkeit lassen sich die elastischen Konstanten bestimmen. Sämtliche unabhängigen elastischen Konstanten erhält man allerdings nur durch die Messung an Einkristallen.

Deswegen wird im ersten Teil dieser Arbeit ein Verfahren vorgestellt, mit dem eine Reihe von intermetallischen Verbindungen einkristallin hergestellt werden können. Bei diesem Schwebeschmelzverfahren wird nach Czochralski aus einer auf einem elektromagnetischen Wechselfeld schwebenden Schmelze gezüchtet. Dieses Verfahren vermeidet alle Nachteile der herkömmlichen Züchtungstechniken, da hierbei jeder Tiegelkontakt mit der äußerst reaktionsfreudigen Schmelze der Selten Erd-Verbindungen vermieden wird.

Ein Vergleich der auf diese Weise hergestellten LaAg Kristalle mit Kristallen aus herkömmlichen Züchtungstechniken zeigt, daß mit dem Schwebeschmelzverfahren Kristalle mit besserer kristallographischer Perfektion und einem niedrigeren Verunreinigungspegel hergestellt werden können. Außerdem gelingt es mit dieser Technik erstmals, CePd_3 Einkristalle zu züchten, für die wegen der hohen Reaktionsfreudigkeit der Schmelze kein geeignetes Tiegelmaterial existiert. Andere tiegelfreie Methoden, wie das Zonenschmelzen, führten hier nicht zum Erfolg.

Allerdings ist die Schwebeschmelztechnik nur dann anwendbar, wenn es gelingt, eine stabil und ruhig schwebende Schmelze zu erhalten. Dazu müssen alle zugänglichen Parameter wie Hochfrequenzleistung, Schmelzeinwaage, Züchtungsatmosphäre und Tiegelgeometrie den Materialparametern

Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung, spezifischer elektrischer Widerstand und Temperatur der Schmelze angepaßt werden. Für CeSn_3 konnte trotz Optimierung aller Parameter keine stabile Levitation erreicht werden. Es wird aus Wolframtiegeln gezüchtet, wobei man in Kauf nehmen muß, daß sich bis zu 1000 ppm Wolfram in den Kristall einbauen.

An den hergestellten Einkristallen wird mit Ultraschallmessungen die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bestimmt und daraus die Temperaturabhängigkeit sämtlicher elastischer Konstanten berechnet.

Dabei wird im System LaAg , LaAgIn und LaREAg (RE = Seltene Erden) das Auftreten von drei wesentlichen Phononenkopplungsmechanismen beobachtet. Erstens kann über eine Deformationspotentialwechselwirkung die Entartung zweier d-Bänder aufgehoben werden. Für eine starke Kopplung benötigt man ein großes Deformationspotential und eine hohe elektronische Zustandsdichte. Ist die Kopplung genügend stark, kommt es zu einer spontanen Verzerrung und einem strukturellen Phasenübergang. Dabei wird eine elastische Mode weich. Da für diesen Vorgang in Störungstheorie niedrigster Ordnung immer entartete Bänder nötig sind, spricht man von einem Band Jahn-Teller Effekt.

Die zweite Wechselwirkung ist die magnetoelastische Kopplung. Ein magnetisches Ion im Kristallgitter spürt eine Schallwelle auch als Modulation des Kristallfeldes. Über dieses Modulation wechselwirkt das Schallfeld mit dem Ion. Über die Verzerrungsabhängigkeit der kristallfeldaufgespaltenen Energieniveaus des magnetischen Ions kann man die Temperaturabhängigkeit der elastischen Mode beschreiben. Die dabei auftretende magnetoelastische Kopplungskonstante kann in einem Punktladungsmodell berechnet werden und gibt Auskunft über die Stärke der Kopplung.

Kommt es aufgrund dieser magnetoelastischen Wechselwirkung zu einem Phasenübergang, spricht man von einem kooperativen Jahn-Teller Effekt.

Die dritte Kopplung ist die anharmonische Wechselwirkung. Sie führt zur Absenkung von Phononenenergien am Rande der Brillouin-Zone. Diese weichwerdenden Phononen koppeln anharmonisch zu der Schallwelle und führen auch hier zu einer Absenkung der elastischen Konstante. Eine theoretische Beschreibung dieses Vorgangs ist aufgrund von möglichen Ordnungsparameterfluktuationen äußerst kompliziert und steht noch aus. Deswegen wird hier eine einfache empirische Gleichung angegeben, die den Temperaturverlauf der weichwerdenden elastischen Mode in einem Temperaturintervall von 300 K überraschend gut beschreibt.

Mit diesen drei Wechselwirkungen kann der Temperaturverlauf der weichwerdenden elastischen Moden in den erwähnten intermetallischen Selten Erd-Verbindungen vollständig beschrieben werden. Dabei zeigt sich, daß in LaAg, das keinen Phasenübergang zeigt, ein Einfluß des Deformationspotentials wirksam ist, der jedoch zu schwach ist, um einen Phasenübergang auszulösen. In LaAgIn, das einen strukturellen Phasenübergang zeigt, ist die Deformationspotentialkopplung hierfür nicht verantwortlich. Mit zunehmender Indium-Dotierung entwickelt sich immer stärker eine anharmonische Kopplung, die den Phasenübergang auslöst.

Seltene Erden in der Matrix LaAg spüren die magnetoelastische Wechselwirkung. Wie in einem Punktladungsmodell gezeigt wird, ist allerdings nur für Cer die magnetoelastische Kopplungskonstante genügend groß, um einen Einfluß auf die elastische Konstante zu haben. So läßt sich die weichwerdende elastische Mode in LaREAg durch ein Deformationspotential wie in reinem LaAg beschreiben, für LaCeAg kommt zusätzlich die magnetoelastische Kopplung hinzu.

Dies ist das erste Mal, daß das Auftreten beider Kopplungen gleichzeitig beobachtet wird.

In CeAg läßt sich die weichwerdende elastische Mode nur mit einer anharmonischen Wechselwirkung beschreiben. Dies legt die Vermutung nahe, daß hierfür weich werdende Zonenrandphononen verantwortlich sind, wie im Fall von LaAgIn. Neutronenmessungen, die darüber Auskunft geben können, sind in Vorbereitung.

CeSn₃ und CePd₃ sind Verbindungen mit instabiler Valenz. Das Cer-Ion fluktuiert dabei rasch zwischen vier- und dreiwertigem Zustand. Die mittlere Wertigkeit beträgt für CePd₃ ca. 3,5, bei CeSn₃ liegt sie näher bei 3. Da die Änderung der Valenz mit einer starken Änderung des Ionenradius verbunden ist, kann ein Beitrag der Valenzfluktuationen zum Kompressionsmodul auftreten.

In CeSn₃ wird ein flaches Minimum in der Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls gefunden. In CePd₃ ist der Beitrag der Valenzfluktuationen nicht direkt bemerkbar. Erst ein Vergleich mit der nicht fluktuierenden Referenzsubstanz LaPd₃ zeigt den Einfluß der Valenzfluktuationen in einer sehr viel stärkeren Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls für CePd₃.

Durch alle diese Ergebnisse ist gezeigt worden, daß die temperaturabhängige Messung der Schallgeschwindigkeit eine ausgezeichnete Methode ist, um Informationen über Elektron-Phonon und Phonon-Phonon Wechselwirkungen in Festkörpern zu erhalten, insbesondere in der Nähe von strukturellen Phasenübergängen.

A N H A N G

Kräfte bei der elektromagnetischen Levitation (nach Ref. 67)

Um den Zusammenhang zwischen dem Strom in einer Spule, die aus einer einzigen Windung besteht und der Kraft auf eine metallische Kugel über dieser Spule zu formulieren,

Abb. A 1, berechnet man zunächst das induzierte magnetische Moment der metallischen Kugel. Für ein typisches Metall beträgt die Skin-Tiefe bei 400 kHz etwa 0,4 mm, so daß die induzierten Oberflächenströme das Kugellinnere komplett abschirmen.

Die magnetische Induktion B ist gegeben durch: $B = \mu_0(H+M)$ mit H = Magnetfeld und M = Magnetisierung der Kugel.

Für das Magnetfeld schreibt man:

$$H = (H_0 e^{i\omega t} - H_{\text{demag}})$$

Für eine Kugel ist das Demagnetisierungsfeld gegeben durch:

$$H_{\text{demag}} = (1/3) M$$

Da das Feld in der Kugel komplett abgeschirmt wird, gilt:

$$B = 0 = \mu_0(H_0 e^{i\omega t} + (2/3)M)$$

Daraus folgt für die Magnetisierung

$$M = - (3/2) H_0 e^{i\omega t}$$

und schließlich für das magnetische Moment der Kugel mit dem Radius a

$$m = (4\pi/3) a^3 \cdot M = - 2\pi a^3 H_0 e^{i\omega t}$$

Für die Kraft F auf einen magnetischen Dipol in einem äußeren inhomogenen Feld gilt:

$$F = m \cdot \nabla B$$

Da hier nur die Kraft in z -Richtung interessiert, kann man schreiben:

$$F = m \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$$

Das axiale Magnetfeld einer stromdurchflossenen Spule aus einer einzigen Windung läßt sich schreiben als:

$$B = [I_0/2] [\mu_0 b^2 / (b^2 + z^2)^{3/2}] e^{i\omega t}$$

mit b = Radius der Windung. Daraus folgt:

$$\frac{\partial B}{\partial z} = - \left[3b^2 I_0 \mu_0 z / (b^2 + z^2)^{5/2} \right] e^{i\omega t}$$

Die resultierende Kraft auf die Kugel erhält man schließlich durch Mittelung über eine ganze Periode des Wechselfeldes:

$$\langle F \rangle = \left[3\pi a^3 b^4 z / 2 (b^2 + z^2)^4 \right] \mu_0 I_{rms}^2$$

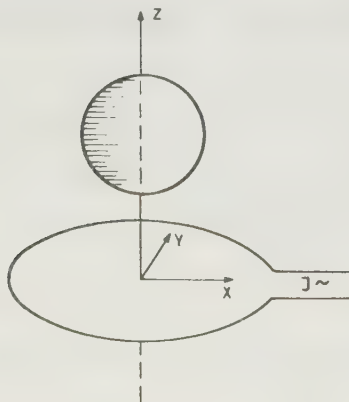


Abb. A1 Metallkugel über einer stromdurchflossenen Spulenwindung

Literaturverzeichnis

- 1) J.G.Pack, G.G.Libowitz, Rev.Sci.Instrum. 40, 414 (1969)
- 2) V.I.Goriletsky, V.A.Nemenov, V.G.Protsenko, A.V.Radkevich, L.G.Eidemann, J.Crystal Growth 52, 509 (1981)
- 3) J.R.Carruthers, M.Grasso, J.Appl.Phys. 43, 436 (1972)
- 4) Deutsches Patent Nr. 422004; 23.11.1925 von O.Muck
- 5) E.C.Okress, D.M.Wroughton, G.Comenetz, P.H.Brace, J.C.R.Kelly, J.Appl.Phys. 23, 545 (1952)
P.McEwen, P.Touborg, J.Phys.F 3, 1903 (1973)
- 6) D.Hukin, Brit. Patent No. 1.269.762 (1972)
- 7) R.Beyss, private Mitteilung
- 8) Diese Verfahrensweise wurde vorgeschlagen von A.Meides und H.Hassenpflug
- 9) W.Erler, private Mitteilung
- 10) L.Reimer, G.Pfefferkorn, Rasterelektronenmikroskopie, 2.Auflage, Springer Heidelberg (1977)
- 11) H.Becker, private Mitteilung aus der 9.Sitzung des Arbeitskreises Rastermikroskopie, Deutscher Verband für Materialprüfung e.V.
- 12) S.Delfino, R.Ferro, R.Capelli, A.Borsese, Z.Metallkde. 65, 781 (1974)
- 13) Die Rocking-Curves wurden von K.Knorr aufgenommen
- 14) H.Ihrig, D.T.Vigren, J.Kübler, S.Methfessel, Phys.Rev.B 8, 4525 (1973)
- 15) B.C.Sales, J.Low Temp.Phys. 28, 107 (1977)
E.Holland-Moritz, M.Loewenhaupt, W.Schmatz, D.K.Wohlleben, Phys.Rev.Lett. 38, 983 (1977)
- 16) E.Bucher, E.Holland-Moritz, private Mitteilung
- 17) W.G.Moffat, The Handbook of Binary Phase Diagrams, General Electric Co., Schenectady N.Y. (1978)
- 18) D.K.Wohlleben in: Valence Fluctuations in Solids, L.M.Falicov, W.Hanke, M.B.Maple (Herausgeber), Amsterdam: North Holland (1981), Seite 1
- 19) L.Pintschovius, E.Holland-Moritz, D.K.Wohlleben, S.Stähr, J.Liebertz, Solid State Commun. 34, 953 (1980)
- 20) C.Stassis, C.K.Loong, J.Zarestky, O.D.McMasters, R.Nicklow, Phys.Rev.B 23, 5128 (1981)
- 21) M.Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd edition, McGraw-Hill, New York 1958
- 22) N.Boccara, Ann.Phys.(N.Y.) 47, 40 (1968)
- 23) B.Lüthi in: Dynamical Properties of Solids, Vol. 3, G.K.Horton, A.A.Maradudin (Herausgeber) Amsterdam: North Holland 1980, Seite 246

- 24) T.J.Moran,B.Lüthi,Phys.Rev. 187, 710 (1969)
- 25) C.Kittel,Einführung in die Festkörperphysik,
3.Auflage,Oldenbourg München 1973
- 26) H.Balster,H.Ihrig,S.Methfessel,Verh.Dtsch.Phys.
Ges. 8, 527 (1973)
- 27) H.Ihrig,D.T-Vigren,J.Kübler,S.Methfessel,
Phys.Rev.B 8, 4525 (1973)
- 28) H.Balster,H.Ihrig,A.Kockel,S.Methfessel,Z.Phys.B 21,
241 (1975)
- 29) J.Labbe,J.Friedel,J.Phys.(Paris) 27, 153, 303,
708 (1966)
- 30) J.A.Rayne, Phys.Rev. 118, 1545 (1960)
- 31) J.Maetz,M.Müllner,H.Jex,W.Aßmus,R.Takke,Z.Phys.B 37,
39 (1980)
- 32) K.Knorr,B.Renker,W.Aßmus,B.Lüthi,R.Takke,H.J.Lauter,
Z.Phys.B 39, 151 (1980)
- 33) R.A.Alpher,R.J.Rubin,J.Acoust. Soc.Am. 26,
452 (1954)
- 34) S.Roth,W.Rehwald,H.Mallié,Solid State Commun. 22,
177 (1971)
- 35) W.Dietrich,S.Roth,H.Mallié, LT 14, 36, Helsinki
- 36) D.Seipler,B.Bremicker,U.Goebel,H.Happel,H.E.Hoenig,
B.Perrin, J.Phys.F 7, 599 (1977)
- 37) D.Schmitt,P.Morin,J.Pierre,J.Magn.Magn.Mat. 8,
249 (1978)
- 38) N.Dolezahl,Diplomarbeit, Frankfurt 1980
R.Takke,N.Dolezahl,W.Aßmus,B.Lüthi,J.Magn.Magn.
Mat. 23, 247 (1981)
- 39) H.Ihrig,S.Methfessel,Z.Phys.B 24, 381 (1976)
- 40) B.Lüthi,W.Rehwald in: Topics in Current Physics
Vol 23,K.A.Müller,H.Thomas (Herausgeber)
Springer Heidelberg,1981, Seite 131
- 41) W.Burton Lewis in: Magnetic Resonances and Re-
lated Phenomena,PublishingHouse of the Academy
of the Soc.Rep. of Romania,Bukarest 1971,Seite 717
- 42) W.Rehwald,M.Rayl,R.W.Cohen,G.D.Cody,Phys.Rev.B 6,
363 (1972)
- L.R.Testardi,T.B.Bateman,Phys.Rev. 154, 402 (1967)
- 43) D.K.Ray,J.Sivadiere,Solid State Commun. 19, 1053
(1976)

- 44) B.Lüthi, M.E.Mullen, K.Andres, E.Bucher, J.P.Maita, Phys.Rev.B 8, 2639 (1973)
- 45) B.Lüthi, C.Lingner, Z.Phys.B 34, 157 (1979)
- 46) L.L.Hirst, Phys.Kondens.Materie 11, 255 (1978)
- 47) D.K.Wohlleben, B.R.Coles in: Magnetism, Vol V, G.T.Rado, H.Suhl (Herausgeber) Academic Press, New York 1973
- 48) C.M.Varma, Rev.Mod.Phys. 48, 219 (1976)
K.H.J.Buschow, Rep.Prog.Phys. 42, 1373 (1979)
- 49) J.Lawrence, Phys.Rev.B 20, 3770 (1979)
- 50) W.E.Gardner, J.Penfolds, T.F.Smith, I.R.Harris, J.Phys.F 2, 299 (1972)
- 51) J.N.Chazalviel, M.Campagna, G.K.Wertheim, P.H.Schmitt, L.D.Longinotti, Physica 86-88B, 237 (1977)
- 52) G.K.Wertheim, J.H.Wernik, G.Crecelius, Phys.Rev. 18, 875 (1978)
- 53) A.C.Hewson, J.Magn.Magn.Mat 12, 83 (1979)
- 54) J.R.Cooper, R.Rizutto, G.Olcese, J.Physique 32 C1, 1136 (1971)
- 55) T.Penney, R.L.Melcher, J.Physique C4, 275 (1976)
- 56) A.S.Edelstein, S.K.Sengupta, R.L.Carlin, O.D.McMasters, Solid State Commun. 34, 781 (1980)
- 57) B.C.Sales, D.K.Wohlleben, Phys.Rev.Lett. 35, 1240 (1975)
- 58) E.Holland-Moritz, M.Loewenhaupt, W.Schmatz, D.K.Wohlleben, Verh.Dtsch.Ges. 7, 729 (1976)
- 59) R.D.Hutchens, V.U.S.Rao, J.E.Greedan, W.E.Wallace, R.S.Craig, J.Appl.Phys. 42, 1293 (1971)
- 60) H.Schneider, D.K.Wohlleben, Z.Phys.B 44, 193 (1981)
- 61) M.Rau, Diplomarbeit, Frankfurt 1982
- 62) R.Takke, M.Niksch, W.Aßmus, B.Lüthi, R.Pott, R.Schefzyk, D.K.Wohlleben, Z.Phys.B 44, 33 (1981)
- 63) Neueste Ergebnisse aus unserem Laboratorium von B.Lüthi und M.Niksch mit Bandstrukturechnungen von J. Kübler
- 64) A.J.Freeman, R.E.Watson, Phys.Rev. 127, 2058 (1962)
- 65) A. Loidl, private Mitteilung
- 66) M.E.Mullen, B.Lüthi, P.S.Wang, E.Bucher, L.D.Longinotti, J.P.Maita, H.R.Ott, Phys.Rev.B 10, 186 (1974)
- 67) G.Wouch, A.E.Lord, Jr., Am.J.Phys. 46, 464 (1978)

Den Herren Prof. Dr. W. Martienssen und Prof. Dr. B. Lüthi danke ich für die Aufnahme in das Physikalische Institut und für die Bereitstellung der Mittel für diese Arbeit sowie für viele klärende Gespräche.

Besonders Herrn Dr. W. Aßmus, der diese Arbeit angeregt hat, danke ich für seinen Einsatz und für die anregenden Diskussionen in jedem Stadium dieser Arbeit.

Für das gewissenhafte Ausführen der vielen Werkstattarbeiten, ohne die ein Kristallabor nicht denkbar wäre, danke ich allen Mitgliedern der Werkstätten des Physikalischen Instituts, insbesondere den Herren H. Friedlein, H. Hassenpflug und A. Meides.

Bei Frau J. Kurka bedanke ich mich für die Anfertigung der Zeichnungen und Bilder.

Für die angenehme Atmosphäre im physikalischen Alltag danke ich allen Institutsangehörigen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches "Festkörperspektroskopie" Darmstadt-Frankfurt (SFB 65) durchgeführt.

Lebenslauf

Am 18. November 1950 wurde ich als erstes Kind des Konstrukteurs Willi Takke und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Bechtel, in Frankfurt am Main geboren.

Nach vierjähriger Grundschulzeit in Weißkirchen/Ts., besuchte ich das Gymnasium in Oberursel/Ts., von dem ich nach bestandenem Abitur 1969 abging.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Physikstudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Juli 1971 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab.

Unter Anleitung von Prof. Dr. W. Martienssen fertigte ich im Physikalischen Institut eine Diplomarbeit über "Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung des Fehlstellengleichgewichts in AgCl-Kristallen" an und legte im März 1976 die Diplomhauptprüfung ab.

Bis Oktober 1976 beschäftigte ich mich mit dem weiteren Ausbau dieser Apparatur, um dann im Kristalllabor und Ultraschalllabor als Doktorand zu beginnen.

Von 1976 - 1977 nahm ich als wissenschaftliche Hilfskraft, danach als wissenschaftlich Bediensteter Lehr- und Verwaltungsaufgaben im Physikalischen Institut wahr.

Ich bin seit 1976 verheiratet und habe drei Kinder.

Meine akademischen Lehrer in den Naturwissenschaften waren die Professoren

Bock, Brehm, Czerny, Dänzer, Doiwa, Drechsel, Elze, Fröhlich, Fulde, Gerhardt, Jelitto, Lüthi, Kulze, Martienssen, Mohler, Mrowka, Müser, Schopper

Liste der eigenen Veröffentlichungen

On the Structural Instability of $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ alloys

W. Aßmus, R. Takke, R. Sommer, B. Lüthi

J. Phys. C 11, L575 (1978)

$\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ I. Crystal Structures Determined by Neutron
Diffraction

J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, W. Aßmus, R. Takke

Z. Phys. B 37, 39 (1980)

$\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ II. Phonon Dispersion, Elastic Constants and
Structural Instability

K. Knorr, B. Renker, W. Aßmus, B. Lüthi, R. Takke, H. J. Lauter

Z. Phys. B 39, 151 (1980)

Growth and Charakterisation of CePd_3 -Single Crystals

R. Takke, W. Aßmus

Journal of Crystal Growth 49, 97 (1980)

Thermal Properties of Exotic Cerium Compounds

R. Takke, W. Aßmus, B. Lüthi, T. Goto in

Crystalline Electric Field and Structural Effects in

f-Electron Systems, ed.: J. E. Crow, R. P. Guertin and

T. W. Mihalisin, Plenum (1980)

Magnetic and Elastic Properties of CeAg

R. Takke, N. Dolezehl, W. Aßmus, B. Lüthi

JMMM 23, 247 (1981)

Grüneisen Parameter of Cerium Compounds with Unstable
4f-Shells

R. Takke, M. Nicksch, W. Aßmus, B. Lüthi, R. Pott, R. Schefzyk,

D. K. Wohlleben

Z. Phys. B 44 (1981)

Phonon Coupling Mechanisms in Intermetallic Rare Earth
Compounds

B. Lüthi, M. Nicksch, R. Takke, W. Aßmus in

IV. International Conference on Crystal Electric Field
and Structural Effects in f-Electron Materials,

Wroclaw (1981)

